



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**ELINA MIETTINEN**  
**TESTIAEROSOLIEEN TUOTTAMINEN KANNETTAVALLA LIEK-  
KIGENERAATTORILLA**

Diplomityö

Tarkastaja: Professori Jyrki Mäkelä  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekni-  
kan tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 9. maaliskuuta 2011

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**MIETTINEN, ELINA:** Testiaerosolien tuottaminen kannettavalla liekkigeneraattorilla

Diplomityö, 71 sivua

Kesäkuu 2012

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: Professori Jyrki Mäkelä

Rahoittaja: EU

Avainsanat: Testiaerosoli, liekkigeneraattori, nanohiukkanen, titaanidioksidi

Työn tavoitteena on ollut tutkia työssä rakennetulla kannettavalla liekkigeneraattorilla tuotettuja testiaerosoleja ja niiden käyttäytymistä erilaisissa ympäristöissä. Työtä varten on tehty aerosolimittauksia kolmessa paikassa. Laboratoriomittauksissa tutkittiin tuotettuja hiukkasia lähellä liekkiä, ennen hiukkasten suurempaa agglomeroitumista. Saksalaisen tutkimuslaitoksen tuulitunnelissa tehdyissä mittauksissa selvitettiin eri prosessitekijöiden vaikutuksia tuotettuun aerosoliin, sekä minkälaista aerosolia kyseiseen testitilaan voidaan liekkigeneraattorilla tuottaa. Tampereen teknillisen yliopiston paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion pilot-linjalla tutkittiin paperin nanohiukkaspinnoitukseen tuotetun aerosolin emissiota pinnoitusprosessista huoneilmaan.

Testiaerosoli tuotettiin kannettavalla liekkigeneraattorilla tai tätä vastaavalla kiinteällä liekkigeneraattorilla. Mittaukset suoritettiin yleisesti käytössä olevilla aerosolimittalaitteilla sekä yhdellä mittalaitteen prototyypillä. Aerosolista mitattiin niin hiukkaskokojakaumaa, lukumääräpitoisuutta kuin pinta-alapitoisuuksiakin, mittaustilanteen ja tarpeen mukaan. Primääriaerosolimittausten perusteella pystytään arvioimaan tuotetun aerosolin kehittymistä muissa ympäristöissä, kun tiedetään liekkigeneraattorilla tuotettujen hiukkasten koko ennen kuin ne pääsevät agglomeroitumaan, ja verrataan tätä kehittyneen aerosolin mittaustuloksiin.

Tuotettujen hiukkasten koko vaihtelee liekkigeneraattorin käyttöön liittyvien parametrien vaihtelun mukaan. Tuulitunnelissa suurin vaikutus hiukkaskokoon on tuulitunnelivirtauksella. Suurilla virtauksilla hiukkaset eivät juurikaan pääse agglomeroitumaan suuren laimennuksen vuoksi, kun taas pienemmillä virtauksilla hiukkaskoko voi kasvaa moninkertaiseksi aerosolin kulkeutuessa tuulitunnelin läpi mittauskammioon. Paperin pinnoituksesta pääsee, kohdepoistosta huolimatta, hiukkasia huoneilmaan, ja nämä agglomeroituvat jonkin verran prosessiparametreista riippuen. Hiukkaskoon vaihtelut prosessiparametrien mukaan eivät ole niin selkeitä hiukkasten agglomeroituessa vapaassa huoneilmassa, kuin tuulitunnelissa. Eri tilanteissa tuotettujen hiukkasten keskikoko vaihteli 7–115 nanometrin välillä.

Liekkigeneraattorilla tuotetut hiukkaset kehittyvät eri tavoin erilaisissa ympäristöissä. Laimennusilmasta ja muista tekijöistä riippuen tuotetut aerosolihiukkaset voivat agglomeroitua eri tavoin, ja erilaisissa ympäristöissä tehtyjä mittauksia ei voi sinällään suoraan soveltaa uuteen ympäristöön. Aerosolin kehittymistä ei välttämättä voida myöskään arvioida koagulaation teorian avulla luotettavasti, sillä esimerkiksi hiukkastuotto on liekkiruiskun käyttötilanteissa usein jatkuvaa, eikä teoria ota tätä huomioon.

Jatkossa paperin pinnoituksen hiukkasemissioita voisi tutkia tarkemmin mittaamalla poistohuuvaan menevää aerosolia. Kannettavan liekkigeneraattorin osalta kehitystyötä puolestaan jatketaan systeemin vielä kompaktimpaan ja helpommin liikuteltavaan muotoon saattamisessa.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**MIETTINEN, ELINA:** Producing test aerosols using portable flame generator

Master of Science Thesis, 71 pages

June 2012

Major: Engineering Physics

Examiner: Professor Jyrki Mäkelä

Funding: EU

Keywords: Test aerosol, flame generator, nanoparticle, titanium dioxide

The primary aim of the study was to investigate test aerosols produced with the portable flame generator that was built in this study, and their behaviour in different environments. Measurements have been carried out at three different locations. Laboratory measurements were performed at Tampere University of Technology (TUT) aerosol physics laboratory to investigate the produced particles near the flame, before further agglomeration. In wind tunnel measurements at a German research institute the aim was to find out how different factors of the process affect the aerosol and what kind of test aerosol could be produced there with the flame generator. At TUT paper converting and packaging technology laboratory's pilot line the emission of flame generator produced nanoparticles to the room air during a coating process was investigated.

Test aerosol was produced with the portable flame generator or corresponding fixed flame generator. Measurements were performed with common aerosol measurement instruments and one prototype instrument. Particle size distribution, number concentration and surface area were measured, varying the measured quantities according to what was needed from each experiment. The information from the primary particle measurements can be used to assess the development of the produced aerosol in other environments. To do this the size of the particles before further agglomeration needs to be measured, to compare it with the results from measurements of developed aerosol.

Particle size of the produced aerosol varies according to the variable parameters related to the use of the flame generator. In the wind tunnel the factor affecting the particle size the most is the wind tunnel flow. With high enough flow the particles don't really agglomerate, but with smaller flows the particles can grow considerably as the aerosol flows through the tunnel to the measuring chamber. There are particle emissions to the room air during the paper coating process with the flame generator, in spite of the extractor hood. The particles that enter the room air are agglomerated to some extent. The variation of particle size due to process parameters is not as clear as in the wind tunnel measurements, as the particles can freely agglomerate in the room air in this case.

Particles produced with the flame generator behave differently in different environments. Due to dilution air and other factors, the particles can agglomerate differently. This is why measurement results from different situations are not directly applicable as such in other measurement setups. The development of the aerosol in a particular measurement setup also may not be assessed according to the coagulation theory, because it does not take in consideration the usually continuous particle production with the flame generator. The particle sizes in these measurements were 7–115 nanometres.

If the particle emissions from the coating process will be investigated further, measurements of the aerosol in the extractor hood would be useful. The air flow in the hood is so big that the measurement setup needs to be carefully planned in order to get the sampling representative.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksen aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ on tehty osana EU:n rahoittamaa projektia ‘Novel concepts, methods, and technologies for the production of portable, easy-to-use devices for the measurement and analysis of airborne engineered nanoparticles in workplace air’ (NANODEVICE), projektinnumero (FP7) 211464. Työssä tehdyt pinnoituskokeiden emissiomittaukset tehtiin TEKES:n Nanorata-projektiin liittyvien pinnoituskokeiden yhteydessä.

Haluan kiittää työn tarkastajaa, professori Jyrki Mäkelää ohjauksesta ja neuvoista diplomityön edetessä. Työn ohjaajalle, Mikko Aromaalle osoitan suuret kiitokset niin ohjauksesta ja opetuksesta kuin myös suuresta avusta liekkigeneraattorin rakentamisessa sekä mittausten suorittamisessa. Lisäksi tahdon kiittää koko aerosolifysiikan laboratorion väelle neuvoista ja hyvästä työilmapiiristä. Haluan myös kiittää IGF:n, IFA:n ja CIOP-PIB:n laboratorioden väkeä avusta tuulitunnelimittauksissa sekä TTY:n paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion väkeä avusta pinnoituskokeiden emissiomittauksissa.

Erityisesti tahdon kiittää perhettäni, ystäviäni sekä Vesaa tuesta ja kannustuksesta. Kiitokset myös kaikille opiskelukavereille mieleenpainuvasta opiskeluajasta.

Tampereella 19. toukokuuta 2012

Elina Miettinen

## SISÄLLYS

1.	Johdanto .....	1
2.	Teoriaa.....	5
2.1.	Liekkiruiskutus.....	5
2.1.1.	Liekkiruisku .....	6
2.1.2.	Tapahtumat liekissä .....	7
2.1.3.	Tapahtumat liekin jälkeen.....	9
2.2.	Hiukkasten varautuminen.....	11
2.3.	Aerosolin mittaaminen .....	12
2.3.1.	Kondensaatiohiukkaslaskuri – CPC.....	14
2.3.2.	Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija – SMPS.....	14
2.3.3.	Sähköinen alipaineimpaktori – ELPI.....	15
2.3.4.	Pinta-alamonitori – NSAM.....	15
2.3.5.	ECT-sensori .....	16
2.3.6.	Muita aerosolimittalaitteita .....	16
2.4.	Aerosoligeneraattoreita .....	17
2.4.1.	Kipinägeneraattori .....	17
2.4.2.	Dieselmoottori .....	17
2.4.3.	Haihdutus-tiivistys generaattori.....	18
2.4.4.	Pirskotin .....	18
3.	Kannettava liekkigeneraattori .....	19
3.1.	Liekkigeneraattori laboratoriossa.....	19
3.2.	Huomioitavaa kannettavuuteen siirryttäessä.....	20
3.3.	Kannettava liekkigeneraattori kokonaisuutena .....	20
3.3.1.	Kannettavan liekkigeneraattorin komponentit.....	21
3.3.2.	Kannettavan liekkigeneraattorin käyttöympäristö .....	24
4.	Testiaerosoli .....	25
4.1.	Primääriaerosolimittaus laboratoriossa .....	26
4.2.	Testiaerosolin tuottaminen tuulitunneliin .....	27
4.2.1.	Tuulitunneli ja mittausjärjestely .....	28
4.2.2.	Testiaerosolin tuottaminen.....	31
4.3.	Paperin pinnoituksen hiukkasemissio .....	34
4.3.1.	Pinnoitusprosessi .....	35
4.3.2.	Prosessista ulos tulevan aerosolin mittaaminen.....	36
5.	Tulokset.....	38
5.1.	Primääriaerosoli laboratoriossa mitattuna.....	39
5.2.	Testiaerosoli tuulitunnelissa.....	41
5.2.1.	SMPS-mittaukset .....	41
5.2.2.	ECT-sensori -mittaukset .....	49
5.2.3.	ELPI- ja NSAM-mittaukset sekä mikroskooppinäyteet .....	55
5.3.	Hiukkasemissio pinnoitusprosessista .....	57

5.4. Testiaerosolin vertailua erilaisissa olosuhteissa.....	60
6. Yhteenveto .....	64
Lähteet.....	67

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

$\alpha$	Akkomodaatiokerroin
$A_a$	Aktiivinen pinta-ala
$A_{a,tot}$	Aktiivinen kokonaispinta-ala
$A_{s,tot}$	Kokonaispinta-ala
$C_n$	Sovituskerroin
$C_c$	liukukorjauskerroin
$\delta$	Sirotusparametri
$d$	Putken halkaisija
$D$	Diffuusiokerroin
$D_p$	Hiukkasen halkaisija
$\eta$	Kaasun viskositeetti
$e$	Alkeisvaraus
$I_{tot}$	Kokonaisvirta
$K$	Koagulaatiokerroin
$k$	Boltzmannin vakio
$\lambda$	Kaasun vapaa matka
$N$	Hiukkasten lukumäärä
$n$	Turbulentin putkivirtauksen kuvaamisessa käytetty suure
$Pn$	Varaustehokkuus
$Q$	Tilavuusvirta
$Re$	Reynoldsin luku
$\sigma_g$	Geometrinen keskihajonta (GSD, engl. Geometric Standard Deviation)
$T$	Lämpötila
$t$	Aika
$u_m$	Maksiminopeus
$V$	Keskinopeus
$\nu$	Kinemaattinen viskositeetti
<b>A</b>	Alveolaarinen alue, keuhkorakkulat
<b>APS</b>	Aerodynaaminen kokoluokittelija (engl. Aerodynamic Particle Sizer)
<b>CIOP-PIB</b>	Centralny Instytut Ochrony Pracy – Panstwowy Instytut Badawczy (engl. Central Institute for Labour Protection – National Research Institute)
<b>CMD</b>	Hiukkasten keskikoko, lukumäärämediaani (engl. Count Median Diameter)

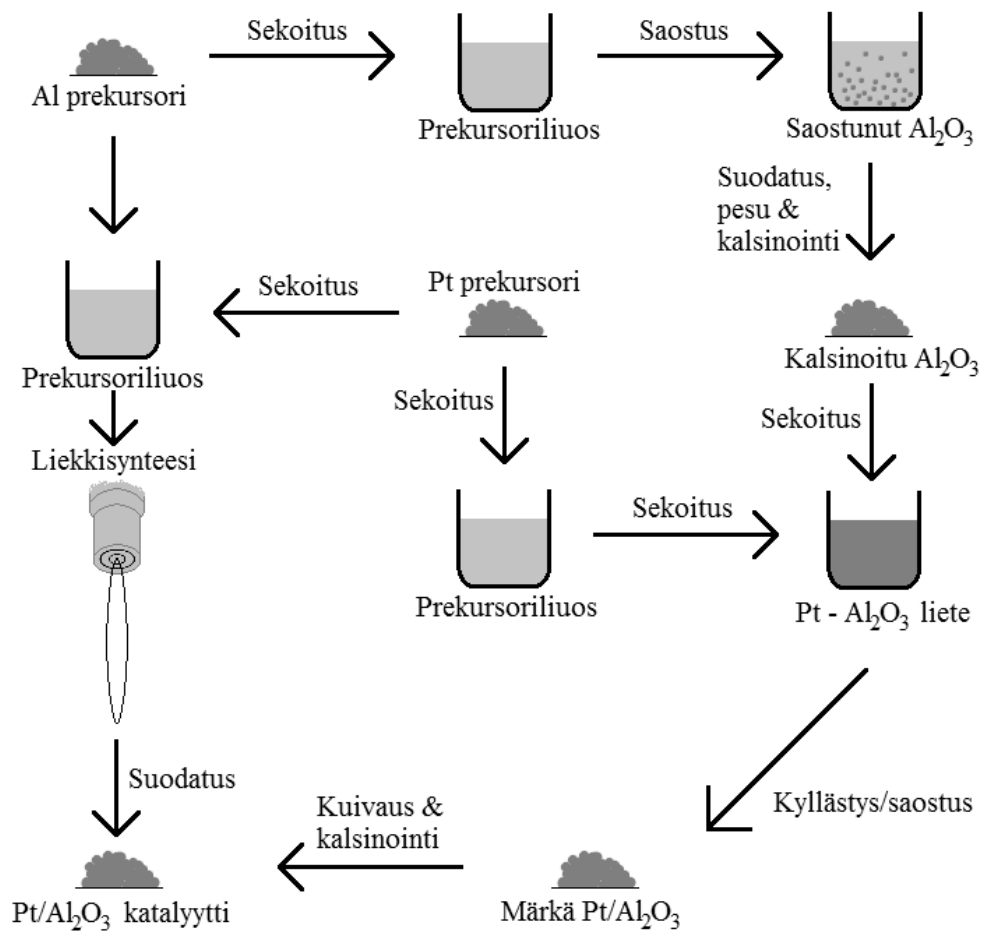
<b>CPC</b>	Kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
<b>DMA</b>	Differentiaalinen liikkuvuusanalysaattori (engl. Differential Mobility Analyzer)
<b>ECT</b>	Karkaavan virran mittaukseen perustuva teknologia (engl. Escaping Current Technology)
<b>ELPI</b>	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
<b>GSD</b>	Geometrisen keskihajonta (engl. Geometric Standard Deviation)
<b>IFA</b>	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (engl. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance )
<b>IGF</b>	Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
<b>NSAM</b>	Pinta-alamonitori (engl. Nanoparticle Surface Area Monitor)
<b>SMPS</b>	Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
<b>TB</b>	Trakeabronkiaalinen alue, henkitorven ja keuhkoputkien alue
<b>TEM</b>	Läpivalaisuelektronimikroskooppi (engl. Transmission Electron Microscope)
<b>TTKK</b>	Tampereen teknillinen korkeakoulu
<b>TTY</b>	Tampereen teknillinen yliopisto
<b>WCPC</b>	Vesikondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Water Condensation Particle Counter)



# 1. JOHDANTO

Nanohiukkasten käyttö lisääntyy ja nanoteknologia yleistyy usealla eri alueella. Nanoteknologiaa on verrattu jopa teolliseen vallankumoukseen, koska sen vaikutukset näkyvät niin monilla elämän osa-alueilla, aivan kuten teollisen vallankumouksen vaikutukset aikanaan. Nanohiukkasilla on ainutlaatuisia, sekä fysikaalisia että kemiallisia ominaisuuksia, jotka voivat erota vastaavan materiaalin bulkkiominaisuuksista. Yksi tärkeä ominaisuus on nanohiukkasten suuri pinta-ala suhteessa niiden tilavuuteen, sillä pintareaktiot ovat merkittäviä tekijöitä monissa prosesseissa. Käyttökohteita löytyy muun muassa elektroniikkaan, energiaan ja lääketieteeseen liittyvistä sovelluksista. (Sanvicens & Marco 2008; Sager & Castranova 2009.) Nanohiukkasia voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi syöpähoidoissa, magneettisissa tallennusvälineissä, väriaineissa, pohjaveden puhdistuksessa sekä toiminnallisissa tekstiileissä (Coyle et al. 2007; Wiesner & Bottero 2007; Teja & Koh 2009).

Hiukkasia voidaan tuottaa useilla eri menetelmillä tarkoituksesta riippuen. Aerosolihiukkasten tuottamisessa liekkiruiskutuksella (Tikkanen et al. 1997) on useita etuja verrattuna muihin menetelmiin. Monet nanohiukkasten valmistusmenetelmät ovat prosesseja, joissa hiukkasia valmistetaan erä kerrallaan, ja jotka vaativat useita jälkikäsittelyjä. Hiukkasten tuottaminen liekkimenetelmillä vähentää työvaiheita esimerkiksi saostustekniikkaan verrattuna (kuva 1.). Liekkiruiskutuksella hiukkastuotto tapahtuu yksinkertaisesti suoraan prekursoriliuoksesta, eli lähtöaineliuoksesta, jolloin moni välivaihe jää pois verrattuna esimerkiksi kuvan 1. esimerkkihiukkasten tuottamiseen oikeanpuoleisen reitin mukaan. (Strobel & Pratsinis 2009.) Erikokoisten hiukkasten tuottaminen ei vaadi nesteliekkiruiskutuksella tehtynä montaa eri prosessia, vaan hiukkaskokoa voidaan muuttaa liekkiruiskutuksen ja prekursoriliuoksen parametreja muuttamalla. Parametrien muuttaminen tapahtuu nopeasti paikanpäällä, jopa liekkiruiskutusprosessin ollessa käynnissä.



**Kuva 1.**  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyytin valmistuksen vaiheet liekkisynteesissä (vasemmalla) verrattuna saostustekniikkaan (oikealla) (Strobel & Pratsinis 2009 kuva 2. mukaillen).

Esimerkiksi erilaisten pinnoitteiden tuottaminen nesteliekkiruiskutuksella (Teisala et al. 2010) on helpompaa kuin kappaleiden pinnoittaminen hiukkasilla, jotka on etukäteen tuotettu ja kerätty jauheena. Jauheessa hiukkaset ovat erittäin agglomeroituneita, ja jos halutaan tuottaa nano hiukkasista koostuva pinta, täytyy suuret agglomeraatit hajottaa ensin takaisin primäärihiukkasiksi. Nesteliekkiruiskutuksella hiukkaset voidaan deponoida suoraan kaasufaasista pinnalle, joka halutaan pinnoittaa, ilman useita välivaiheita. Hiukkasia ei tarvitse valmistaa erikseen etukäteen, vaan ne tuotetaan paikanpäällä, ja jälleen hiukkaskoon ja materiaalin vaihdot on helppo suorittaa muuttamalla itse liekkiruiskutuksen parametreja tai vaihtamalla prekursoriliuosta. Liekkiruiskutuksen etuihin lukeutuu myös se, että liekkiruiskun polttimen asento voidaan säätää sovelluskohteeseen sopivaksi. Poltin toimii niin vaakatasossa kuin pystysuorassakin ja liekki voidaan suunnata sivulle, ylöspäin tai alaspäin, käyttötarkoituksesta riippuen. Lisäksi poltin on pienikokoinen, joten se mahtuu pieneenkin tilaan.

Nano hiukkasilla on hyötyjen lisäksi kuitenkin havaittu voivan olla myös moninaisia haitallisia biologisia vaikutuksia. Hiukkaset voivat aiheuttaa esimerkiksi tulehdusta

keuhkoissa deposoitua keuhkojen eri osiin hengitysaltistuksen seurauksena, ja ne voivat myös kulkeutua muualle kehoon. Pienhiukkasia sisältävillä ilmansaasteilla on jopa todettu olevan yhteyttä kuolleisuuteen tutkimuksessa, jossa tarkasteltiin kuutta kaupunkia Yhdysvalloissa (Dockery et al. 1993). Hiukkasten toksisuutta, eli myrkyllisyyttä tutkittaessa metriikalla on suuri merkitys. Ei ole yhdentekevää käytetäänkö annosmittana esimerkiksi massapitoisuutta, lukumääräpitoisuutta, vai pinta-alapitoisuutta. Ennen pinta-alamittausten yleistymistä mitattiin lähinnä hiukkasten massaa. Isoja hiukkasia tutkittaessa massa toimii annosmittana hyvin, mutta nanohiukkasten massa on niin pieni niiden pinta-alaan verrattuna, ettei tilanne ole sama näin pienten hiukkasten kohdalla. Juuri pintaominaisuudet näyttävät vaikuttavan suuresti hiukkasten toksisuuteen. Useissa tutkimuksissa onkin todettu pinta-alan olevan massaa sopivampi yksikkö pien- ja nanohiukkasten toksisuuden arvioinnissa, kun on vertailtu keskenään massaltaan tai pinta-alaltaan yhtä suurten pien- ja nanohiukkasannosten terveystaikutuksia. (Oberdörster 2001; Sager & Castranova 2009.) Warheit et al. (2006) on puolestaan todennut tutkimuksessaan, jossa verrattiin titaanidioksidin nanohiukkasten sekä pienhiukkasten keuhkotoksisia vaikutuksia samoilla massapitoisuuksilla, ettei hiukkasten koolla ja pinta-alalla ole vaikutusta pien- ja nanohiukkasten toksisuuteen. Tämä on poikkeus tutkimusten joukossa, jotka väittävät hiukkasten pinta-alan olevan paras annosmitta hiukkasten toksisuutta tutkittaessa.

Erilaisten hiukkaspitoisuuksien mittaamiseen on olemassa paljon erilaisia mittalaitteita. Aerosolimittalaitteilla mitataan hiukkasia, joiden koko on pienimmillään nanometrin luokkaa. Tietyillä mittalaitteilla mitataan aina tietyn kokovälin hiukkasia, ja mitattavilla hiukkasilla on kokonsa puolesta näin ollen myös yläraja, jota suurempia hiukkasia laite ei mittaa. Joissakin laitteissa on näytteen sisäänmenossa esierotin, esimerkiksi sykroni, joka päästää läpi vain tiettyä kokoa pienemmät hiukkaset. Eri tilanteissa voidaan käyttää eri laitteita, riippuen siitä minkälaista aerosolia mitataan ja mitä tietoja mitattavasta aerosolista halutaan saada.

Nanohiukkasten lisääntyneen käytön sekä mahdollisen toksisuuden vuoksi hiukkaspitoisuuksia on syytä seurata esimerkiksi työpaikoilla, missä työntekijät voivat altistua nanohiukkasille. Eurooppalaisen NANODEVICE-projektin puitteissa kehitteillä on useita uusia, nimenomaan työhygieniamittauksiin suunnattuja laitteita, joilla voidaan arvioida työntekijöiden altistumista nanohiukkasille (NANODEVICE). Uusien laitteiden valmistuessa tulee tehdä testimittauksia olosuhteissa, joissa mitattavan aerosolin parametrit, kuten koostumus ja kokojakauma, tunnetaan, jotta testattavien laitteiden tuottamia mittaustuloksia voidaan luotettavasti arvioida. Testiaerosolien tuottamiseen sopii kannettava liekkigeneraattori. Liekkigeneraattorilla on tehty testimittauksia tuottamalla testiaerosolia tuulitunneliin, jonka toisessa päässä on mittauskammio, jossa aerosolia voidaan mitata eri laitteilla. Aiemmin liekkiruiskutuksen käyttö on kiinteän liekkiruiskusysteemin vuoksi rajoittunut vain laboratoriotilaan, mutta kannettava liekkiruisku mahdollistaa nanohiukkasten tuoton myös monissa muissa ympäristöissä.

Tässä työssä tutkitaan testiaerosolien tuottamista kannettavalla liekkigeneraattorilla erilaisissa ympäristöissä, erilaisiin tarkoituksiin. Aerosolit käyttäytyvät eri tavalla erilai-

sisäolosuhteissa, eikä yhdessä ympäristössä tehtyjä mittauksia voida välttämättä suoraan soveltaa johonkin toiseen ympäristöön. Tutkimuksen kohteena on esimerkiksi nanohiukkasten agglomeroituminen erilaisissa olosuhteissa; tuulitunnelissa erilaisilla virtauksilla ja liekkihiuksetuotuksen parametreilla sekä pinnoitusprosessin yhteydessä huoneilmassa. Testiaerosolia laitetestaukseen tuotettaessa halutaan tietää eri prosessiparametrien vaikutukset hiukkaskokoon ja lukumääräpitoisuuteen, jotta voidaan tuottaa halutunlaista aerosolia tietynlaisten laitteiden testaukseen. Pinnoitusprosessin yhteydessä taas halutaan selvittää aerosolin leviämistä huoneilmaan ja tuotettujen hiukkasten agglomeroitumista prosessin ympäristössä. Tätä tutkittaessa pinnoitukseen tuotettu aerosoli toimii testiaerosolina prosessin hiukkasemissioiden selvittämisessä. Näissä erilaisissa ympäristöissä tuotettuja, agglomeroituneita hiukkasia verrataan laboratoriossa tuotettuihin vastaaviin, lähellä primäärihiukkasia oleviin hiukkasiin. Tästä saadaan tietoa kannettavalla liekkigeneraattorilla tuotettujen aerosolien kehittymisestä erilaisissa olosuhteissa.

## 2. TEORIAA

Aerosolihiukkaset ovat kaasussa leijuvia pieniä, joko kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia. Termi ”aerosoli” käsittää nämä molemmat, sekä kaasun että siinä leijuvat hiukkaset. Hiukkasia on monen muotoisia, esimerkiksi palloja, sylintereitä, kiteitä, säikeitä ja pyörähdyssellipsoideja, ja yksittäisten hiukkasten törmätessä ja kiinnittyessä toisiinsa voi muodostua hyvinkin monimuotoisia hiukkasia. Tästä syystä, vaikka eri hiukkasten läpimitta olisikin sama, voivat niiden muut ominaisuudet, kuten massa ja pinta-ala olla hyvin erilaiset. (Hinds 1982; Willeke & Baron 1993.)

Nanohiukkanen on hiukkanen, jonka jokin dimensio on pienempi kuin 100 nm. Hiukkasia ei kuitenkaan luokitella pelkästään kokonsa perusteella, vaan nanohiukkaset voidaan myös jakaa kahteen ryhmään sen perusteella, miten ne ovat syntyneet. Eri kategorioihin kuuluvista nanohiukkasista käytetään kirjallisuudessa eri nimityksiä. Nanohiukkasia syntyy tahattomasti esimerkiksi polttoprosesseissa, ja näistä käytetään usein nimitystä ultrapieni hiukkanen (engl. ultrafine particle). Tarkoituksella tuotetuista nanohiukkasista taas käytetään nimitystä teollisesti tuotettu nanohiukkanen (engl. engineered nanoparticle). (ISO/TR 27628 2007, Kaluzan et al. 2009 mukaan.) Tässä työssä käytetään kaikista kooltaan 100 nm pienemmistä hiukkasista nimitystä nanohiukkanen, huolimatta niiden syntytavasta.

Työn taustalla olevaan teoriaan lukeutuvat niin nanohiukkasten tuottoon liittyvät seikat kuin aerosolin mittaamisen periaatteet. Sekä tuottotapoja että mittalaitteita on olemassa useita erilaisia. Liekkiruiskutusta käsitellessä käydään läpi itse laitteen lisäksi hiukkasten muodostumisen vaiheita sekä niiden kehittymistä aerosolissa. Hiukkasten varautumisen teoria linkittyy aerosolin mittaamiseen, joka monissa laitteissa perustuu hiukkasten varaamiseen.

### 2.1. Liekkiruiskutus

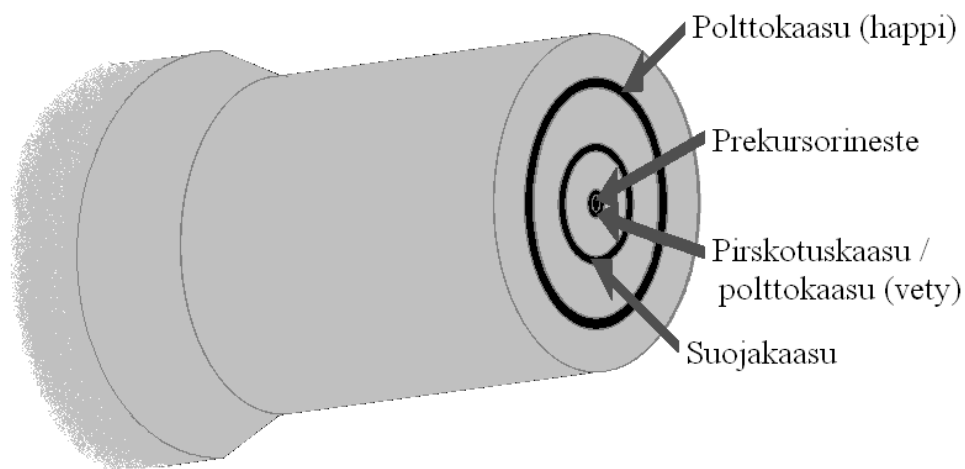
Nesteliekkiruiskutus on kehitetty Tampereen teknillisellä yliopistolla (TTY), silloisella Tampereen teknillisellä korkeakoululla (TTKK) lasin värjäykseen, yhteistyössä Taide-teollisen korkeakoulun kanssa (Pitkänen 1995). Tämän jälkeen nesteliekkiruiskutusta on käytetty muun muassa itsepuhdistuvissa pinnoitteissa (Keskinen et al. 2006), hiukkas-tuotossa (Mäkelä et al. 2009), paperin pinnoituksessa (Teisala et al. 2010) sekä keraami-laattojen värjäyksessä pinnoittamalla (Haapanen 2010).

Nesteliekkiruiskutuksessa vety-happiliekkiin syötetty liuos pirstokottuu pisaroiksi. Nanohiukkaset muodostuvat liekissä näiden pisaroiden höyrystymisen jälkeen, termokemiallisten reaktioiden kautta. Liekkiin voidaan syöttää monia erilaisia lähtöaineita,

mikä tarkoittaa, että nesteliekkiruiskutuksella voidaan tuottaa monenlaisia nanohiukasia, tyypillisesti keraameja ja metalleja. Nesteliekkiruiskutuksella tuotettujen hiukkasten kokoa voidaan vaihdella välillä 1-200 nm. Hiukkastuotto tällä menetelmällä on yleensä luokkaa mg/min, mutta se voi olla luokkaa g/min tai jopa kg/h. (Tikkanen et al. 1997; Mäkelä et al. 2009.)

### 2.1.1. Liekkiruisku

Liekkiruisku koostuu 1) polttimesta (kuva 2 Kuva 2.), 2) kaasujen massavirtasäätimistä, 3) infuusioruiskusta ja 4) näihin liittyvistä letkuista ja säätimistä (Tikkanen et al. 1997).



**Kuva 2.** Nesteliekkiruiskupolttimen suutin.

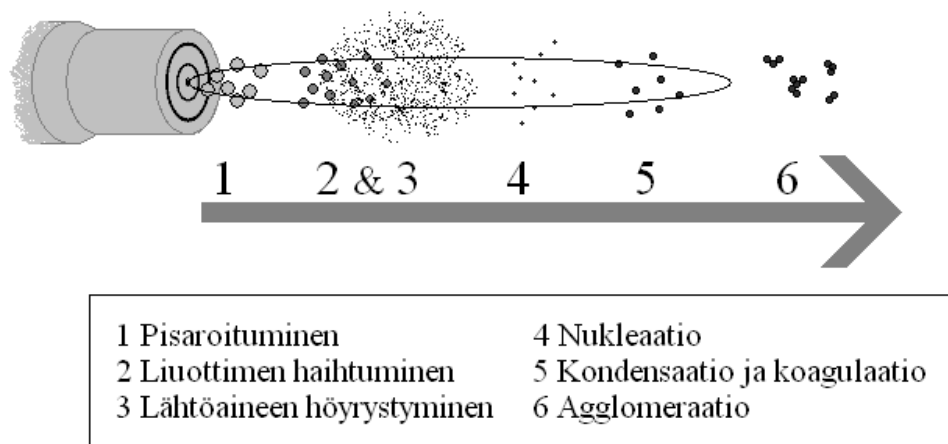
Polttimessa on keskellä nesteensyöttöputki, jota pitkin prekursoriliuos tuodaan liekkiin. Nesteensyöttöputken ympärillä on rengasmaisen kanava vedylle, jota käytetään sekä pirskotuskaasuna että polttokaasuna. Ulompana on toinen, samankeskinen rengasmaisen kanava hapelle, jota käytetään toisena polttokaasuna. Näiden kahden kaasuvirtauskanavan välissä on joissakin polttimille kolmas samankeskinen rengasmaisen kanava suojakaasulle, typelle, jota voidaan käyttää pitämään poltin puhtaampana hiukkastuoton aikana. Suojakaasu pitää liekin irti polttimen kärjestä, jolloin poltin ei tukkeudu niin helposti. Polttokaasuina voidaan käyttää myös muita kuin vetyä ja happea, mutta näiden etuina ovat puhdas palotuote, vesi, sekä liekin korkea lämpötila. (Tikkanen et al. 1997; Aromaa 2006.)

Massavirtasäätimillä säädetään kaasuvirtaukset halutun suuruiseksi. Infuusiopumpulla puolestaan syötetään prekursoriliuos polttimen nesteensyöttöputkeen. Syöttönopeutta voidaan muuttaa infuusiopumpun säätimellä halutun suuruiseksi. Sekä kaasuvirtauksia että prekursorinesteen syöttönopeutta säätämällä ja prekursorin konsentraatiota vaihtelemalla saadaan tuotettua erikokoisia hiukasia (Aromaa et al. 2007). Hiukkaskokoon

vaikuttavat itse nesteliekkiruiskuun liittyvien parametrien lisäksi myös muut tekijät, kuten laimennusilman määrä.

### 2.1.2. Tapahtumat liekissä

Liekkiruiskun polttimesta suurilla nopeuksilla virtaava vetykaasu pirskottaa sen keskellä hitaammin virtaavan prekursorinesteen pisaroiksi (Tikkanen et al. 1997). Pisaroista haihtuu liekissä liuotinaine, jonka jälkeen niin sanotuista kuivahiukkasista voi kuvan 3. periaatteen mukaisesti erinäisten vaiheiden kautta muodostua nanohiukkasia. Liekissä voi muodostua myös isompia residuaalihiukkasia, jos kuivahiukkanen ei höyrysty kokonaan.

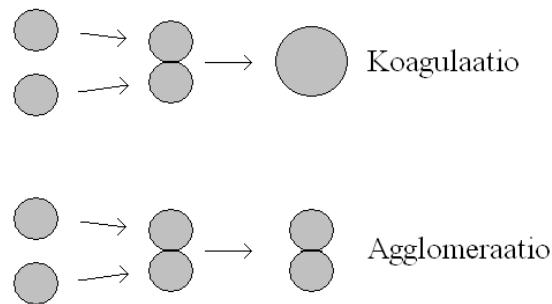


**Kuva 3.** Nanohiukkasten synty liekissä, periaatekuva.

Nukleaatiota on sekä homogeenista että heterogeenista. Homogeeninen nukleaatio on hiukkasten muodostumista ylikylläisestä höyrystä ilman kondensaatioytimiä tai ioneja, ja sitä sanotaan myös itsenukleaatioksi. Tällöin ylikylläisessä höyrystä muodostuu molekyyliklustereita, jotka törmäilevät toisiinsa muodostaen väliaikaisia, epästabiileja agglomeraatteja. Kun toisiinsa törmänneet klusterit muodostavat riittävän suuren agglomeraatin, siitä tulee stabiili ja se voi alkaa kasvaa. Stabiililla tarkoitetaan tässä sitä, että klusterit muodostavat hiukkaseksi, joka ei enää hajoa, vaikka se vielä voikin muuten muuttua, kasvaa suuremmaksi hiukkaseksi. Myös kyllästymättömässä höyrystä muodostuu homogeenisia molekyyliklustereita, mutta tällöin ne ovat epästabiileja ja hajoavat, eivätkä ne pääse kasvamaan stabiileiksi hiukkaseiksi. Heterogeenisessa nukleaatiossa puolestaan on läsnä kondensaatioytimiä tai ioneja, joiden ympärille hiukkaset muodostuvat, ja jotka näin edistävät hiukkasten syntyä. Heterogeeninen nukleaatio mahdollistaa hiukkasten syntymisen pienemmissä ylikylläisyystiloissa kuin homogeeninen nukleaatio, ja liukenevien ydinten tapauksessa jopa tilanteissa, joissa höyry on kyllästymätöntä. (Hinds 1982.)

Nukleaatiovaiheessa muodostuneet stabiilit ytimet alkavat tämän jälkeen kasvaa kondensaatiolla. Kun hiukkasten koko on pienempi kuin kaasumolekyylin vapaa matka, eli matka, jonka kaasumolekyyli keskimäärin voi kulkea törmäämättä toiseen molekyyliin, hiukkasten ja höyrymolekyylien väliset törmäykset määräävät hiukkasen kasvunopeuden. Kun hiukkasten koko on suurempi kuin kaasumolekyylin vapaa matka, kasvunopeus riippuu molekyylien diffuusiosta hiukkasen pinnalle. Kondensaatiossa siis höyryssä olevat molekyylit törmäilevät pieniin hiukkasiin kasvattaen niitä, ja hiukkasten ollessa isompia molekyylit diffundoituvat hiukkasen pinnalle. Vapaata matkaa pienempien hiukkasten kasvunopeus ei ole verrannollinen hiukkaskokoon, mutta vapaata matkaa isompien hiukkasten kasvunopeus on kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. Tällöin kasvunopeus hidastuu hiukkasen kasvaessa. (Hinds 1982.)

Aerosolihiukkaset törmäilevät myös toisiinsa ja muodostavat näin suurempia hiukasia tai hiukkasklustereita. Kuvassa 4. on esitetty koagulaation ja agglomeraation periaatteet.



**Kuva 4.** Koagulaatio ja agglomeraatio.

Aerosolihiukkasten kiinnittymistä ja sulautumista toisiinsa törmäyksen seurauksena kutsutaan koagulaatioksi (kuva 4.). Koagulaatioprosessit voidaan jakaa kahteen kategoriaan, termiseen sekä kinemaattiseen, sen mukaan, mikä hiukkasten liikkeen toistensa suhteen aiheuttaa. Terminen koagulaatio on seurausta Brownin liikkeestä, kun taas kinemaattinen koagulaatio tapahtuu ulkoisten voimien, kuten sähköisten tai maan veto-voiman aiheuttaman hiukkasten liikkeen seurauksena. Koagulaatio on nopeaa suurilla hiukkaskonsentraatioilla, mutta hidastuu luonnollisesti konsentraation pienentyessä koagulaation seurauksena. (Hinds 1982.)

Toisiinsa törmäävät hiukkaset voivat yhtenäiseksi pallomaiseksi hiukkaseksi sulautumisen lisäksi muodostaa agglomeraatteja (kuva 4.). Jos sintraantuminen on nopeaa ja hiukkasten karakteristinen sintraantumisaika on huomattavasti pienempi kuin törmäysten välinen karakteristinen aika, hiukkaset muodostavat pallomaisia isompia hiukasia. Jos sintraantuminen taas on hidasta, eli hiukkasten karakteristinen sintraantumisaika on huomattavasti suurempi kuin törmäysten välinen karakteristinen aika, hiukkaset muodostavat agglomeraatteja, joissa alkuperäisten hiukkasten rajat on vielä nähtävissä, vaikka ne ovatkin kiinnittyneet toisiinsa. Jos karakteristiset ajat ovat samaa luokkaa,



muodostuu hiukkasia, joissa alkuperäiset hiukkaset ovat osittain sulautuneet yhteen. (Kodas & Hampden-Smith 1999.)

Koagulaatio kasvattaa hiukkasia ja pienentää lukumääräpitoisuutta. (Hinds 1982.) Tilanteessa, jossa hiukkasia ei tule lisää tai poistu tarkasteltavasta ympäristöstä, koagulaation aiheuttama hiukkasten kasvu ja lukumääräpitoisuuden pieneneminen ei muuta hiukkasten kokonaismassaa. Lukumääräpitoisuuden muutosta kuvaa yhtälö

$$\frac{dN}{dt} = -KN^2, \quad (1)$$

missä  $N$  on lukumääräpitoisuus,  $t$  on aika ja  $K$  on koagulaatiokerroin (Hinds 2001).

Polydisperssin aerosolin (erikokoisia hiukkasia) koagulaatio on nopeampaa kuin monodisperssin (yhdenkokoisia hiukkasia) aerosolin koagulaatio, johtuen hiukkasten kokoeroista (Hinds 1982). Monodisperssin aerosolin tapauksessa koagulaatiokerroin on

$$K = 4\pi D_p D = \frac{2kTC_c}{3\eta}, \quad (2)$$

missä  $D_p$  on hiukkasen halkaisija,  $D$  on diffuusiokerroin,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K on Boltzmannin vakio,  $T$  on lämpötila,  $\eta$  on kaasun viskositeetti (ilmalle  $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$  Pas) ja  $C_c$  on Cunninghamin liukukorjauskerroin (Hinds 1982)

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{D_p} \left[ 2,514 + 0,800 \cdot e^{(-0,55 \frac{D_p}{\lambda})} \right], \quad (3)$$

missä  $\lambda = 66$  nm on kaasun vapaa matka. Polydisperssin aerosolin tapauksessa taas koagulaatiokerroin on

$$K = \frac{2kT}{3\eta} \left[ 1 + e^{\ln^2 \sigma_g} + \frac{2,49\lambda}{CMD} \left( e^{0,5 \ln^2 \sigma_g} + e^{2,5 \ln^2 \sigma_g} \right) \right], \quad (4)$$

missä  $\sigma_g$  on lognormaalin kokojakauman geometrinen keskihajonta (GSD, Geometric standard deviation) ja CMD (Count Median Diameter) on geometrinen keskikoko. Niin monodisperssin kuin polydisperssinkin kokojakauman tapauksessa hiukkaslukumäärä ajanhetkellä  $t$ ,  $N(t)$ , voidaan laskea alkuperäisen lukumäärän ja koagulaatiokertoimen avulla kaavalla

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K t}, \quad (5)$$

missä  $N_0$  on hiukkaslukumäärä lähtötilanteessa. Koagulaation myötä kasvanut hiukkaskoko voidaan laskea puolestaan kaavalla

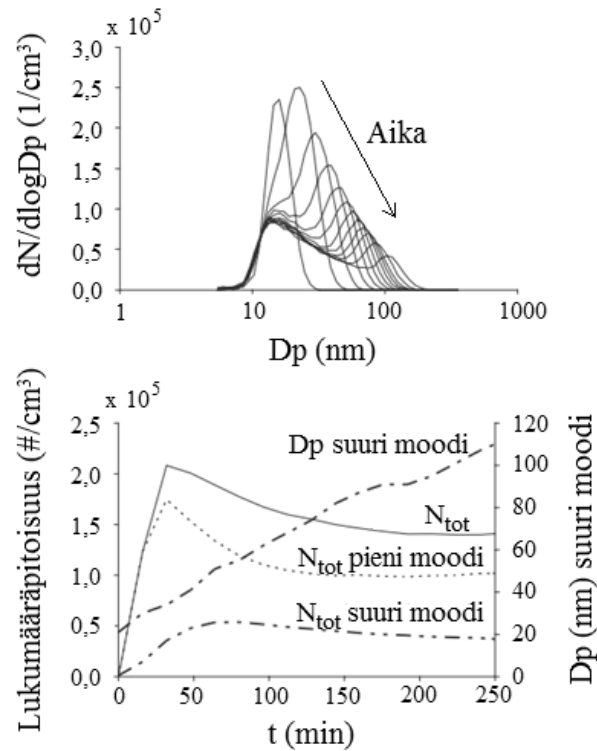
$$D_p(t) = D_{p,0} (1 + N_0 K t)^{1/3}, \quad (6)$$

missä  $D_p(t)$  on hiukkaskoko ajanhetkellä  $t$  ja  $D_{p,0}$  on hiukkaskoko lähtötilanteessa. (Hinds 2001.)

### 2.1.3. Tapahtumat liekin jälkeen

Nanoaerosolin kehittymistä ajan myötä on tutkittu simuloidussa työympäristössä vapauttamalla nano hiukkasia niin hiukkasettomaan tilaan, kuin tilaan, jossa on ollut tausta-aerosolia, ja seuraamalla tämän jälkeen lukumääräjakaumia ja lukumääräpitoisuuksia. Tutkimuksen mukaan nano hiukkaset eivät suljetussa kammiossa säily primäärihiukkasina, vaan niiden koko sekä lukumääräjakauma muuttuvat koagulaation vuoksi. Kokeessa, jossa kammiossa ei ollut tausta-aerosolia (kuva 5.), nano hiukkaset koaguloituivat

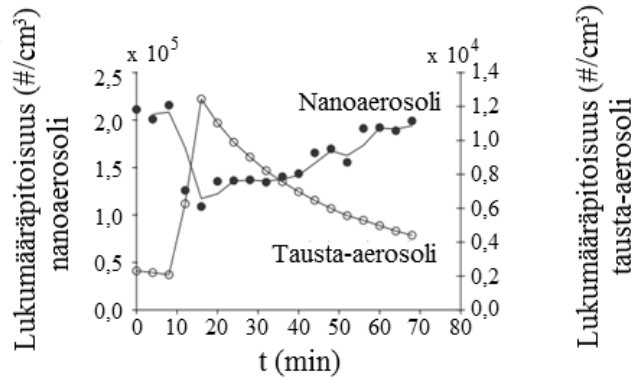
homogeenisesti törmätessään toisiinsa, kun taas tausta-aerosolin läsnä ollessa tapahtui myös heterogeenista koagulaatiota. (Seipenbush et al. 2008.)



**Kuva 5.** Jatkuvasti kammioon syötetyn nanoaerosolin ko-agulaatio ajan myötä, ilman tausta-aerosolia. Ylemmässä kuvaajassa kokojakaumat 16 minuutin välein, alemmassa kuvaajassa lukumääräpitoisuudet ja suuremman moodin hiukkaskoko ajan funktiona. (Seipenbush et al. 2008 kuvaa 4. mukaillen.)

Kyseisessä tutkimuksessa puhtaan kammion tapauksessa (kuva 5.) alkuperäisen kojojakauman huippu pieneni ajan myötä kohti vakaata konsentraatiota, mutta pysyi samalla hiukkaskokoalueella, kun nanohiukkasia syötettiin kammioon jatkuvasti. Toinen jakaumahuippu, joka koostui agglomeraateista, ilmestyi myös näkyviin, ja madaltui sekä liikkui ajan myötä kohti suurempaa hiukkaskokoa. Systemi saavutti lopulta tasapainon ja sen myötä vakiokonsentraation. (Seipenbush et al. 2008.)

Tausta-aerosolin ollessa kammiossa tapahtumat nanoaerosolin kehityksessä riippuvat tausta-aerosolin konsentraatiosta. Suurilla tausta-aerosolikonsentraatioilla nanohiukkasten alkuperäinen jakauma voi hävitä lähes kokonaan nopean heterogeenisen koagulaation vuoksi, kun taas pienemmillä tausta-aerosolikonsentraatioilla kehitys on huomattavasti hitaampaa. Nanoaerosoli reagoi myös nopeasti tausta-aerosolin konsentraation muutoksiin, kuten kuvasta 6. nähdään. (Seipenbush et al. 2008.)



**Kuva 6.** Nanoaerosolin reaktio tausta-aerosolin konsentraation kasvuun (Seipenbush et al. 2008 kuvaa 6. mukaillen).

Tausta-aerosolin konsentraation pienentyessä kammioon jatkuvalla syötöllä tulevien nanohiukkasten lukumääräpitoisuus vastaavasti kasvaa heterogeenisen koagulaation hidastumisen seurauksena (kuva 6.). Kammioon syötetyn nanoaerosolin hiukkaskoko pysyi samana koko tutkimuksen ajan, joten ilmiöiden hiukkaskokoriippuvuudesta ei voi sen perusteella sanoa mitään. (Seipenbush et al. 2008.)

Tausta-aerosolin sekä nanohiukkasten konsentraatiosta riippuen tilassa olevia nano-hiukkasia ei välttämättä näy mitatussa kokojakaumassa. Jos tausta-aerosolin hiukkaspitoisuus on paljon suurempi kuin nanohiukkaspitoisuus, voidaan mittauksissa nähdä vain suurempia hiukkasia. Jos kokojakaumassa ei näy nanohiukkasia, voidaan ajatella, että tilassa ei nanohiukkasia olekaan, jos mitataan aerosolia, jonka koostumusta ei muuten tiedetä. Tällaisessa tilanteessa mahdollisen hiukkasaltistuksen tapahtuessa voi samalla altistua epähuomiossa myös tilassa oleville nanohiukkasille. Jos nanohiukkaset tällaisessa tapauksessa ovat kiinnittyneet suurempien hiukkasten pintaan, ne eivät välttämättä kulkeudu syvälle hengitysteihin suurten hiukkasten vuoksi. Nanohiukkasaltistumista tutkittaessa täytyisi kuitenkin ottaa huomioon myös ne nanohiukkaset, jotka ovat mahdollisesti kiinnittyneet suurempien hiukkasten pinnalle, ja tähän liittyvät kemialliset ja fysikaaliset muutokset, jotka voivat vaikuttaa altistukseen. (Seipenbush et al. 2008.)

## 2.2. Hiukkasten varautuminen

Ilmassa on aina sekä positiivisia että negatiivisia ioneja. Ilmassa olevat aerosolihiukkaset varautuvat näiden ionien törmäillessä niihin sattumanvaraisesti. Tämän vuoksi aerosolihiukkasten varaus on harvoin nolla. Varauksen suuruus, jonka aerosolihiukkanen voi maksimissaan saavuttaa, riippuu hiukkasen koosta. Ilman ioneihin törmäillessään aerosolihiukkaset voivat saada sekä negatiivista että positiivista varausta, ja vastakkaiset varaukset luonnollisesti neutraloivat toisensa. Tästä aiheutuu lopulta se, että aerosolihiukkasten varaus saavuttaa tasapainon. Tasapainossa aerosolihiukkaset saavuttavat Boltzmann-jakauman mukaisen varausjakauman. Positiivisesti ja negatiivisesti varautu-

neita hiukkasia on tällöin yhtä paljon, sillä ilmassa on positiivisia ja negatiivisia ioneja suunnilleen yhtä paljon. (Hinds 1982.)

Aerosolihiukkasten varautuminen vaikuttaa niiden käyttäytymiseen, esimerkiksi deposoitumiseen pinnoille. Suurimmalla osalla aerosolihiukkasia on yleensä jonkin verran varausta, ja osa näistä voi olla hyvinkin varattuja. Joissakin tapauksissa tämä on ominaisuus, josta halutaan päästä eroon, mutta sitä voidaan käyttää myös hyväksi aerosolihiukkasten tutkimisessa. Aerosolihiukkaset voivat varautua staattisesti, pienten ionien vaikutuksesta (diffuusio- ja kenttävarautuminen), terminen ioniemission seurauksena ja radioaktiivisesti. Radioaktiiviset aerosolihiukkaset voivat varautua esimerkiksi emittoidessaan alfa- tai beetahiukkasen. Terminen ioniemissio tarkoittaa elektronin tai ionin emittoimista hiukkasta lämmitettäessä. Staattinen varautuminen puolestaan tapahtuu, kun hiukkaset irtoavat bulkkimateriaalista. Staattisen varautumisen aiheuttamaa aerosolihiukkasten varausta on vaikea ennustaa, ja tämän vuoksi staattinen varautuminen onkin yleensä ei-toivottavaa. Kun halutaan tuottaa hallitusti varattuja aerosolihiukkasia, käytetään tähän yleensä ionivaraamista. (Willeke & Baron 1993.)

Diffuusiovarautumisessa, toisin kuin kenttävarautumisessa, ei ole läsnä sähkökenttää. Diffuusiovarautumisessa aerosolihiukkaset ja ionit törmäilevät toisiinsa Brownin liikkeen ansiosta, ja hiukkaset varautuvat törmätessään ioneihin. Kenttävarautumisessa sähkökenttä on mukana, mikä tehostaa varautumista, sillä sähkökenttä nopeuttaa varattujen kappaleiden liikkumista, jolloin aerosolihiukkasten ja ionien törmäystaajuus kasvaa. Diffuusiovarautumista käytetään enemmän hyväksi aerosolihiukkasten mittaamisessa, kun taas kenttävarautumista käytetään lähinnä aerosolihiukkasten keräämisessä. (Willeke & Baron 1993.)

### 2.3. Aerosolin mittaaminen

Aerosolista mitataan usein sen hiukkaspitoisuutta. Hiukkaspitoisuus voidaan ilmaista esimerkiksi lukumääräpitoisuutena, massapitoisuutena, tai pinta-alapitoisuutena. Hiukkaskoko on myös tärkeä mitattava suure. (Willeke & Baron 1993.) Jos aerosolin lukumääräpitoisuus on niin suuri, että aerosolihiukkaset voivat törmäillä keskenään, voivat ne muodostaa törmätessään suurempia hiukkasia. Tällöin lukumääräpitoisuus pienenee hiukkasten törmäillessä toisiinsa, mutta aerosolin massapitoisuus säilyy kuitenkin samaa, ellei aerosolia tuoteta koko ajan lisää.

Aerosolihiukkasten koko voidaan mitata usealla eri tavalla ja eri periaatteella. Hiukkaskoko voidaan mitata muun muassa liikkuvuuskokona tai aerodynaamisena kokona. Sähköisen liikkuvuuden perusteella mitattaessa hiukkaselle saatava halkaisija on sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisija, jolla on sama sähköinen liikkuvuus kuin mitattavalla hiukkasella. Varattuun hiukkaseen kohdistuu sähkökentässä voima, joka on verrannollinen hiukkasen varaukseen. Kun hiukkasen varauksen suuruus taas riippuu hiukkasen koosta, voidaan sähkökentän aiheuttaman liikkeen perusteella arvioida hiukkasen kokoa. Hiukkasen aerodynaaminen halkaisija taas on sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisija, jonka tiheys on  $1 \text{ g/cm}^3$ , ja jolla on sama asettumisnopeus kuin mitattavalla

hiukkasella. Asettumisnopeus on hiukkasen putoamisnopeus silloin, kun hiukkaseen vaikuttavat painovoima ja ilmanvastusvoima ovat tasapainossa, ja se riippuu hiukkasen koosta. Eri mittalaitteissa hyödynnetään eri tapoja mitata hiukkaskokoa. (Willeke & Baron 1993.)

Eräs mielenkiintoinen hiukkasen kokoon liittyvä suure on aktiivinen pinta-ala. Aktiivisella pinta-alalla tarkoitetaan sitä osaa hiukkasen geometrisesta pinta-alasta, joka on saavutettavissa ja voi reagoida kaasufaasin kanssa (Baltensberger et al. 2001). Hiukkasen aktiivinen pinta-ala  $A_a$  voidaan laskea kaavalla (Heitbrink et al. 2009):

$$A_a = \frac{3\pi\lambda D_p}{C_c \delta}, \text{ missä} \quad (7)$$

$$\delta = \frac{2}{3} \left( 1 + \frac{\pi\alpha}{8} \right) \quad (8)$$

on sirotusparametri (Baltensberger et al. 2001; Heitbrink et al. 2009) ja  $\alpha$  on akkomodaatiokerroin (de la Mora et al. 1998). Akkomodaatiokerroin liittyy kaasumolekyylien ja hiukkasen pinnan välisiin vuorovaikutuksiin, ja sille on ilman tapauksessa määritetty arvo  $\alpha=0,911$  (de la Mora et al. 1998).

Eri laitteilla voidaan mitata erikokoisia hiukkasia, ja joissakin laitteissa käytetään esierotinta, kuten sykklonia tai impaktoria, joka poistaa näyteaerosolista osan hiukkasista niiden koon perusteella. Sykloni kerää aerosolista tiettyä hiukkaskokoa suuremmat hiukkaset käyttämällä hyväksi inertiaa. Aerosoli tuodaan sykkloniin niin, että se virtaa spiraalimaisesti sylinterin muotoisen kammion läpi alhaalta ylöspäin. Tällöin suuret hiukkaset törmäävät sylinterin seiniin, koska niiden inertia on niin suuri, että ne eivät pysty kääntymään riittävän jyrkästi pysyäkseen virtauksen mukana. Deposoiduttuaan sylinterin pinnalle suuret hiukkaset putoavat ja kerääntyvät gravitaation vaikutuksesta sykklonin pohjalle. Syklonin katkaisukohta ei ole niin terävä kuin impaktoreilla, mutta sykloni pystyy kuitenkin käsittelemään suuria määriä kaasua ja hiukkasia. (Kodas & Hampden-Smith 1999.)

Aerosolimittauksiin soveltuvia laitteita on jo olemassa useita erilaisia, mutta NANODEVICE projektissa on tarkoituksena kehittää uusia, kannettavia mittalaitteita nanohiukkasten karakterisointiin työpaikoilla. Käytettäessä laitteita työhygieniamittauksiin laitteiden tulee olla luotettavia ja helppokäyttöisiä. Nykyistä teknologiaa yritetään saada yhä kompaktimpaan muotoon, ja laitteista pyritään tekemään edullisia ja reaaliaikaiseen mittaukseen sopivia. (NANODEVICE.) Jo olemassa oleviin, paljon käytettyihin laitteisiin lukeutuvat muun muassa kondensaatiohiukkaslaskurit sekä pyyhkäisevät liikkuvuuskokoluokittelijat.

Kappaleissa 2.3.1. – 2.3.5. esiteltävät mittalaitteet ovat laitteita, joita on käytetty tähän työhön liittyvissä mittauksissa ja joilla mitattuja tuloksia tässä työssä käsitellään. Sen sijaan kappaleen 2.3.6. mittalaitteet ovat esimerkkejä muista markkinoilla olevista, varsinkin työhygieniamittauksiin soveltuvista aerosolimittalaitteista, joilla ei ole kuitenkaan tehty tähän työhön liittyviä mittauksia.

### 2.3.1. Kondensaatiohiukkaslaskuri – CPC

Kondensaation avulla voidaan havaita kaasussa olevia hiukkasia, jotka ovat liian pieniä optisilla menetelmillä havaittaviksi. Kondensaatioon perustuvia laskureita on kahdenlaisia: kaasun laajenemiseen perustuvia laitteita, sekä laitteita, joissa virtaus on jatkuvaa. (McMurry 2000.) Kondensaatiohiukkaslaskuri, CPC (Condensation Particle Counter) mittaa aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuutta. Laitteen toimintaperiaate koostuu kolmesta vaiheesta. Ensimmäinen vaihe on butanolin, veden tai jonkin muun nesteen ylikyllästys, toinen vaihe on hiukkasten kasvu kondensaation vaikutuksesta, ja kolmas vaihe on hiukkasten havaitseminen. Hiukkasten havaitsemiseen kondensaatiohiukkaslaskurissa käytetään optisia menetelmiä. (Willeke & Baron 1993.) Vettä käyttävistä laskureista käytetään nimitystä vesikondensaatiohiukkaslaskuri, WCPC (Water Condensation Particle Counter).

Kaasun laajenemiseen perustuvilla laitteilla kondensaatio saadaan aikaan jäähdyttämällä kaasu adiabaattisen laajenemisen avulla, jolloin syntyy ylikyllästystila, jossa hiukkasten kasvu kondensaatiolla mahdollistuu. Adiabaattisessa prosessissa kaasu ei luovuta eikä saa ympäristöstään lämpöenergiaa. Laitteissa, joissa virtaus on jatkuvaa, kaasu voidaan jäähdyttää lämmönjohtumisen avulla jäähdyttämällä lauhtumisen seinämiä. (Hinds 1982.)

### 2.3.2. Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija – SMPS

Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija, SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) mittaa aerosolin hiukkaskokojakaamaa. SMPS:ssä yhdistyvät differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto, DMA (Differential Mobility Analyzer) ja CPC. SMPS:ssä hiukkaset luokitellaan ensin DMA:lla niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan. DMA:ssa on kaksi samankeskistä sylinteriä, joiden välillä on sähkökenttä. Varatut aerosolihiukkaset tulevat sisään uloimman sylinterin aukosta, ja sähkökentän vaikutuksesta ajautuvat kohti sisempää sylinteriä. Sähkökenttä ja hiukkasen varaus vaikuttavat hiukkasen liikerataan sylinterien välissä, ja sylinteriin nähden kohtisuora ajautumisnopeus määrää sen, mille kohtaa sisempää sylinteriä hiukkaset ajautuvat. Osa hiukkasista pääsee ulos sisemmässä sylinterissä tietyllä kohtaa olevasta aukosta, kun taas loput hiukkaset törmäävät sylinterin seinään. (Wang & Flagan 1990.)

DMA päästää lävitseen vain tietyn liikkuvuuskoon hiukkaset sen mukaan, mikä jännite DMA:n elektrodien välillä milloinkin on. SMPS:ssä DMA:n jännitettä ei pidetä vakiona, vaan skannataan jatkuvasti tietyn jännitealueen yli. Tällöin läpi pääsee vuorollaan aina eri liikkuvuuskoon hiukkaset. CPC laskee DMA:n läpäisseet hiukkaset jännitteen funktiona, ja näin saadaan muodostettua hiukkaskokojakaama. (Wang & Flagan 1990.) SMPS:n aikaresoluutio on melko pitkä verrattuna moneen muuhun laitteeseen, sillä se on muutaman minuutin luokkaa.

### 2.3.3. Sähköinen alipaineimpaktori – ELPI

ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) on aerosolimittalaite, sähköinen alipaineimpaktori, jolla voidaan mitata muun muassa lukumääräkojojakaumaa. ELPI:ssä on unipolaarinen koronavaraaja, joka varaa näyteaerosolin hiukkaset, sekä alipaineimpaktori, jonka asteille hiukkaset kerääntyvät. Elektrometrit mittaavat aerosolihiukkasten impaktorin keräysasteille kuljettaman virran, ja virtasignaali muunnetaan kokojakaumaksi (aerodynaaminen koko). ELPI:n aikaresoluutio voi olla jopa 1 s. (Keskinen et al. 1992.)

Hiukkaset kerääntyvät eri keräysasteille aerodynaamisen kokonsa mukaisesti. Kohdatessaan esteen, kuten impaktorin keräysasteen, kohtisuorassa virtaus kääntyy voimakkaasti. Virtausnopeudesta riippuen tiettyä kokoa suuremmat hiukkaset eivät pysty inertiaansa vuoksi seuraamaan virtauksen suunnan muutoksia, vaan törmäävät levyyn. Aerosoli virtaa impaktorin läpi ylhäältä alaspäin, jolloin suurimmat hiukkaset kerääntyvät ylimmälle asteelle, ja pienimmät kulkeutuvat alimmalle asteelle saakka. Keräysasteet on eristetty toisistaan, joten hiukkasten niille kuljettaman varauksen aiheuttama virtasignaali voidaan mitata monikanavaisella elektrometrillä jokaiselta keräysasteelta erikseen. (Keskinen et al. 1992.)

### 2.3.4. Pinta-alamonitori – NSAM

Pinta-alamonitori, NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor) mittaa hiukkasten pinta-alapitoisuuksia, jotka deposoituvat referenssityöntekijän hengityselinten eri osiin. Referenssityöntekijä on nuori, aikuinen mies, joten esimerkiksi lapsen tai vanhuksen kohdalla keuhkodespositio voi erota paljonkin NSAM:n käyttämästä laskennallisesta mallista. NSAM:lla voidaan mitata alveolaariselle alueelle (A), eli keuhkorakkuloihin, tai trakeabronkiaaliselle alueelle (TB), eli henkitorven ja keuhkoputkien alueelle, deposoituvaa pinta-alapitoisuutta. NSAM:n toiminta perustuu diffuusiovaraukseen ja hiukkasten havainnointiin elektrometrillä. Laitteeseen virtaa aerosolia 2,5 l/min, joka jaetaan laitteen sisällä kahteen osaan. Toinen osa, 1 l/min johdetaan suodattimen ja ionisaattorin läpi ja loppuosa virtauksesta, 1,5 l/min on mitattavaa aerosolivirtausta. Virtaukset yhdistyvät jälleen sekoituskammiossa, jossa aerosolihiukkaset varautuvat positiivisesti. Varattu aerosoli menee ioniloukun läpi, joka poistaa ylimääräiset ionit sekä halutun määrän hiukkasia. Ioniloukun jännitettä muuttamalla saadaan mittaussvaste vastaamaan TB tai A depositiota. Tämän jälkeen hiukkasten kuljettama varaus mitataan elektrometrillä. Tämä tapahtuu Faradayn häkissä, missä varatut hiukkaset kerätään johtavalle suodattimelle, joka on yhteydessä herkkään elektrometrin vahvistimeen. (P/N 1930076, Rev C. 2008.)

NSAM:n sisäänmenoon on mahdollista liittää sykloni, joka poistaa laitteeseen menevästä aerosolivirtauksesta tiettyä katkaisukohtaa suuremmat hiukkaset. Syklonia käytettäessä anturin havaitsema hiukkaskokoalue on 10–1000 nm. Laitteen dynaaminen alue puolestaan ulottuu välille 0–10000  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  alveolaarialueen depositiota mitattaessa ja 0–2500  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  trakeabronkiaalisella alueella, ja mittaustaajuus on 1 Hz. NSAM toimii luotettavasti lämpötilan ollessa välillä 10–35 °C ja myös paineelle ja suhteelliselle

le kosteudelle on olemassa toimintarajat. (PN 2980333 Rev. A. 2006; P/N 1930076, Rev. C. 2008.)

### 2.3.5. ECT-sensori

Tämän työn mittauksissa käytetty ECT-sensorin prototyyppi on anturi, joka hyödyntää ECT-tekniikkaa (Escaping Current Technology, poistuvan virran mittaukseen perustuva tekniikka). Anturin virtauskanavassa on diffuusiovaraaja, joka varaa kanavan läpi kulkevat aerosolihiukkaset. Hiukkasia ei kerätä, vaan ne kulkevat anturin läpi, ja anturi havaitsee hiukkaset mittaamalla elektrometrillä vuotovirran koronapurkauksesta. Anturissa on ioniloukku, joka estää ionien karkaamisen, joten vain aerosolihiukkasten pois kuljettama varaus tulee mitatuksi. Anturin mittaama virta on verrannollinen sen läpi kulkevien hiukkasten pinta-alaan. (Rostedt et al. 2009.)

ECT-sensorin toimintarajat hiukkaskonsentraation osalta riippuvat aerosolin hiukkaskokoosta sekä virtausnopeudesta anturin virtauskanavassa. Anturin vasteaika on 1 s, ja se soveltuu näin ollen hyvin reaaliaikaiseen mittaukseen. (Rostedt et al. 2009.)

### 2.3.6. Muita aerosolimittalaitteita

Aerasense Nano Tracer mittaa reaaliaikaisesti lukumääräpitoisuutta, hiukkaskokoa (10 – 300 nm) sekä pinta-alapitoisuuksia, jotka deposoituvat hengityselinten eri osiin. Monitorin toiminta perustuu hiukkasten sähköiseen varaamiseen ja kokonaisvarauspitoisuuksien mittaamiseen. Myös tässä anturissa hiukkaset varataan diffuusiovaraajalla, jossa koronapurkaus ionisoi ilman, ja aerosolihiukkaset varautuvat tullessaan kosketuksiin ionien kanssa. Jälleen ionien karkaaminen on estetty, jotta mitataan vain varautuneiden aerosolihiukkasten aiheuttamaa virtaa. Varausosion jälkeen Nano Tracer anturissa on erotteluosio, jossa kahden yhdensuuntaisen elektrodilevyn välillä vaihtelee jännite kanttiaallon omaisesti jännitteen ollessa vuoroin nolla, vuoroin nollasta eroava. Kun levyjen välillä ei ole jännitettä, hiukkaset kulkevat osion läpi esteittä. Jännitteen erotessa nollasta osa varatuista aerosolihiukkasista kerääntyy osioon ja osa hiukkasista kulkee sen läpi. Erotteluosion läpäisseet hiukkaset kulkeutuvat Faradayn häkissä sijaitsevalle suodattimelle, joka on yhteydessä virtamittariin. Anturi mittaa Faradayn häkkiin deposoituvien varattujen hiukkasten aiheuttaman virran. (Marra et al. 2010.)

DiSCmini (miniature diffusion size classifier) on toinen pieni aerosolimittari, jolla voidaan mitata nanohiukkasia reaaliaikaisesti. Myöskään tämä laite ei vaadi toimiakseen nestettä tai radioaktiivista lähdettä. Laitetta voidaan käyttää henkilökohtaisen altistuksen mittaamisessa, tai kun tarvitaan nopeasti tietoa kohteen hiukkaspitoisuuksista. DiSCminin heikkoutena on epätarkempi mittaustulos kuin CPC:llä tai SMPS:llä mitattaessa, mutta kannettavuus, reaaliaikaisuus ja monipuolisuus taas ovat etuja perinteisiin mitta-laitteisiin nähden. Laite mittaa niin lukumääräpitoisuutta ( $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6 \text{ \#}/\text{cm}^3$ ), hiukkaskokoa (hiukkasten keskikoko 10–300 nm) kuin pinta-alapitoisuutta, ja myös tässä laitteessa mittaus tapahtuu sähköisesti, käyttäen hyväksi diffuusiovaraajaa ja kahta elektrometriä. (Fierz et al. 2011; DiSCmini).



## 2.4. Aerosoligeneraattoreita

Aerosolia voidaan tuottaa monin eri tavoin. Eri laitteilla voidaan tuottaa erilaisia hiukkasia, eri tarkoituksiin. Eri laitteilla saadaan myös tuotettua erikokoisia hiukkasia. Esimerkkeinä aerosoligeneraattoreista jo esitellyn liekkigeneraattorin lisäksi mainittakoon kipinägeneraattori, dieselmoottori, haihdutus-tiivistys generaattori ja pirskotin.

Esimerkiksi kipinägeneraattori ja dieselmoottori ovat laitteita, joita voidaan käyttää aerosolin tuottamiseen tuulitunneliin, joka esitellään tässä työssä. Nämä ovat vaihtoehtoja liekkigeneraattorille, kun halutaan tuottaa testiaerosolia laitetestaukseen tuulitunnelissa. Kyseisiä laitteita voitaisiin käyttää myös yhtäikaa liekkigeneraattorin kanssa, jos haluttaisiin mitata erilaisten aerosolien yhdistelmiä.

### 2.4.1. Kipinägeneraattori

Palas kipinägeneraattorilla voidaan tuottaa kiinteitä nanohiukkasia eri materiaaleista. Palas on saksalainen hiukkasalan yritys, joka on toiminut vuodesta 1983 asti aerosoliteknologian parissa tuottaen muun muassa mittalaitteita ja hiukkasgeneraattoreita. Kipinägeneraattoreita Palasilla on kahta sarjaa, GFG ja DNP -sarjat. Jälkimmäisen sarjan laitteissa kantajakaasuna käytetään vetyä, edellisen sarjan laitteissa taas argonia, sekä muita tarvittaessa. (Palas particle technology.)

Kipinägeneraattorissa hiukkaset muodostuvat elektrodien atomisaatiosta kipinäpurkauksessa. Tällä menetelmällä saadaan tuotettua paljon erittäin varautuneita hiukkasia. Kipinägeneraattorilla saadaan tuotettua erilaisia hiukkasia riippuen käytettävien elektrodien materiaalista. Syntyvät hiukkaset muodostavat aerosolin kantajakaasun kanssa, sen virratessa elektrodien ohi. Generaattorista ulos tulevasta virtauksesta voidaan valita tietyn kokoiset hiukkaset DMA:lla, jolloin saadaan monodisperssiä aerosolia. Tuotettavan aerosolin hiukkaskokoa voidaan muuttaa esimerkiksi kantajakaasun virtausta tai elektrodien etäisyyttä muuttamalla. (Schwyn et al. 1988.)

### 2.4.2. Dieselmoottori

Liikennevälineet ovat pääasiallinen pienhiukkaslähte kaupunkialueilla. Varsinkin dieselmoottoreiden päästöjä on tutkittu paljon, sillä niiden hiukkaspäästöt ovat suurempia kuin bensiinimoottoreiden hiukkaspäästöt. Dieselmoottoreiden hiukkaspäästöihin on myös tullut rajoituksia, minkä myötä dieselmoottoreiden hiukkaspäästöt ovat vähentyneet ajan saatossa. (Kittelson 1998.)

Dieselmoottoria voidaan käyttää myös tarkoituksellisesti aerosoligeneraattorina. Dieselmoottorin tuottamat hiukkaset ovat pääasiassa hyvin agglomeroituneita, kiinteitä, hiilipitoisia hiukkasia ja tuhkaa, sekä esimerkiksi rikkiyhdisteitä. Moottoreita voidaan käyttää eri kuormituksilla, jolloin tuotettu aerosoli muuttuu. Myös eri moottorit tuottavat esimerkiksi erilaisia lukumääräpitoisuuksia. (Kittelson 1998.)

### 2.4.3. Haihdutus-tiivistys generaattori

Prekursorin haihduttaminen ja tiivistäminen hiukkasiksi on yleisesti käytetty tapa tuottaa hiukkasia. Haihdutus-tiivistys generaattoreita on olemassa erilaisia, mutta perusperiaate niissä on sama. Lähtöaine höyrystetään, minkä jälkeen höyrystä tiivistyy hiukkasia. (Hämeri & Mäkelä 2005.)

Nestemäinen lähtöaine voidaan pirsottaa pisaroiksi, jotka johdetaan generaattorin haihdutusosioon, joka on kuumennettu niin kuumaksi, että neste haihtuu. Putkiuunia käytettäessä taas lähtöaine voidaan asettaa suoraan uuniin, missä se haihtuu, ja muodostuva höyry johdetaan esimerkiksi typpivirtauksen avulla ulos uunista. Höyryn poistuessaa kuumasta haihdutusosioista tai uunista se jäähtyy nopeasti ja tiivistyy hiukkasiksi. Näin voidaan tuottaa erilaisia, erikokoisia hiukkasia, riippuen prekursoriaineesta, lämpötiloista ja virtauksista. (Hinds 1982, Hämeri & Mäkelä 2005.)

### 2.4.4. Pirskotin

Eräs yksinkertainen aerosolien tuottomenetelmä on paineilmapirskotus. Paineilmapirskottimella saadaan tuotettua pieniä aerosolihiukkasia suuremmista nestepisaroista paineilman ja pisaroiden törmäyksen avulla. Suurin osa paineilmapirskottimista toimii samalla periaatteella, vaikka laitteen rakenteet voivat olla erilaisia. (Hinds 1982.)

Laitteeseen syötetään paineilmaa, ja paineilmaputken ulostulon yllä on nesteputken ulostulo. Nesteputken toinen pää on laitteen pohjalla olevassa nestesäiliössä. Paineilman virtaus aiheuttaa nesteputken suulle alipaineen Bernoullin efektin seurauksena, minkä vuoksi pirskotettava neste nousee nestesäiliöstä putkeen ja edelleen putkesta ulos. Tällöin paineilman virtaus pirskotaa nesteputkesta ulos tulevan pisan pienemmiksi hiukkasiksi. Ilman virtauksesta riippuen tiettyä kokoa suuremmat hiukkaspisarat törmäävät laitteen seinämään, ja valuvat takaisin nestesäiliöön, kun taas riittävän pienet hiukkaset virtaavat ulos laitteesta. Menetelmällä voidaan tuottaa nestemäisiä tai kiinteitä hiukkasia. Kiinteitä hiukkasia saadaan tuotettua, jos lähtöaineena käytetään helposti haihtuvaan liuottimeen liuotettua kiinteää materiaalia. (Hinds 1982.)

### 3. KANNETTAVA LIEKKIGENERAATTORI

Nanohiukkastuottoon tarkoitetut liekkigeneraattorit ovat yleensä kiinteästi laboratorioon asennettuja kokonaisuuksia. Myös Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella, aerosolifysiikan laboratoriossa on käytössä kiinteä liekkiruisku, jonka poltinosa voidaan siirrellä laboratorion sisällä työpisteestä toiseen, mutta ei laboratorion ulkopuolelle. Jotta hiukkasia voidaan tuottaa eri paikoissa, tarvitaan siirreltävä, kannettava laitekokonaisuus, joka mahdollistaa joustavan liikkumisen ja hiukkastuoton myös kyseisen laboratorion ulkopuolella. Tässä työssä rakennettu kannettava liekkigeneraattori vastaa tähän tarpeeseen.

Kannettavan liekkiruiskun tulee olla riittävän kompakti kokonaisuus, jotta se on helppo viedä erilaisiin toimintaympäristöihin, niin yliopiston sisällä kuin muuallakin, myös ulkomaille asti. Liekkiruiskun mukana kulkee myös vaihteleva määrä oheisvälineitä, kuten tarvikkeet prekursoriliuosten tekemistä varten ja mahdollisesti tarvittavat raitisilmanaamarit. Laitteiston ja oheisvälineiden lisäksi kannettavan liekkigeneraattorin yhteydessä täytyy huomioida sen käyttöympäristö ja tähän liittyvät määräykset.

#### 3.1. Liekkigeneraattori laboratoriossa

Laboratorion kiinteä liekkigeneraattorisysteemi on sijoitettu kahteen vierekkäiseen huoneeseen. Toisesta huoneesta käsin säädetään kaasuvirtauksia ja toisessa huoneessa käytetään nesteliekkiruiskua. Huoneessa, jossa tuotetaan nanohiukkasia, on tätä varten vetokaappi sekä avoin huuva. Nesteliekkiruiskua voidaan käyttää sekä vetokaapissa, jossa poltinta voidaan käyttää suoraan poistoilmakanavan kohdalla, että huuvan alla, jolloin huuva toimii kohdepoistona tuotettaville hiukkasille.

Kiinteä liekkiruisku käsittää kaasupullot, paineenalennusventtiilit, massavirtasäätimen, putket ja letkut polttimelle, takatulisuojat, polttimen sekä injektio pumpun. Vetypullot ovat kaasupullokaapissa, jossa niiden säilytys ja käyttö on turvallista. Myös happipullolle on oma paikkansa massavirtasäätimen läheisyydessä. Kaasupulloissa on kiinni paineenalennusventtiilit. Joissakin polttimissa käytettävä typpi sen sijaan saadaan tarvittaessa TTY:n fysiikan laitoksen typpilinjasta. Samalla massavirtasäätimellä voidaan säätää kaikkien käytettävien kaasujen virtaukset halutun suuruisiksi. Kaasut virtaavat putkia ja letkuja pitkin polttimelle viereiseen huoneeseen. Putkistossa ennen poltinta ovat myös takatulisuojat kullekin kaasulle. Poltin on irrotettava ja vaihdettava, ja kaasuletkut kiinnitetään polttimeen pikaliittimillä. Laitteistoon kuuluu vielä erillinen infuusiopumppu, jolla prekursoriliuos tuodaan polttimeen halutulla virtausnopeudella.

Laboratorion kiinteän liekkigeneraattorin käyttämiseen tarvitaan kaksi henkilöä. Toinen laittaa massavirtasäätimen päälle ja säätää kaasuvirtaukset samaan aikaan, kun

toinen sytyttää polttimeen viereisessä huoneessa. Henkilön, joka säätää kaasuvirtauksia, täytyy liekkiruiskutusprosessin aikana olla valmis tarvittaessa keskeyttämään kaasun-syöttö sammuttamalla massavirtasäädin. Liekkigeneraattorin käyttö on tulityötä, joten liekin käyttäjä on tulityöntekijä ja toinen henkilö on tulityövärtija. Väliaikaisella tuli-työpaikalla tulityöntekijällä tulee olla, ja tulityövärtijalla on suositeltavaa olla voimassa oleva tulityökortti, mutta vakituisella tulityöpaikalla tulityökorttia ei vaadita tulityön tekemiseen (Tulityöt - suojeluohje 2011).

### **3.2. Huomioitavaa kannettavuuteen siirryttäessä**

Niin kannettavan liekkiruiskun komponenteilta kuin sen käyttöympäristöltäkin vaadi-taan tiettyjä asioita. Kuten kiinteänkin liekkigeneraattorin tapauksessa, käytettävien komponenttien tulee olla sovelluskohteeseen sopivia ja sääntöjen ja määräysten mukai-sia. Työympäristön, jossa liekkiruiskua käytetään, tulee myös olla hiukkastuottoon ja tulityöhön sopiva. Tähän täytyy kannettavan liekkigeneraattorin tapauksessa kiinnittää enemmän huomiota, sillä liekkigeneraattorin voisi periaatteessa viedä mihin tahansa käyttöympäristöön, mutta aivan minkälaisessa tahansa ympäristössä sitä ei tule käyttää.

Osa kannettavan liekkigeneraattorin komponenteista voi olla samoja, joita käytetään myös laboratorion kiinteän nesteliekkiruiskun yhteydessä. Näitä ovat esimerkiksi poltin ja infuusiopumppu. Sen sijaan muun muassa massavirtasäätimet, letkut ja pullopaineen-säätimet tulee olla erilliset. Massavirtasäädinten tulee olla tarkkoja ja helppokäyttöisiä. Letkujen taas tulee olla sopivat käytettäville kaasuille ja paineille. Komponentteihin liittyvien vaatimusten lisäksi kannettavan liekkigeneraattorin liikuttelun tulee olla suh-teellisen helppoa, joten laite ei saa painaa liikaa. Laitteisto voidaan purkaa pienempiin osiin liikuttelun helpottamiseksi, mutta tällöin liitinten täytyy olla helppokäyttöisiä, jotta laitteiston kasaaminen ja purkaminen ei ole liian monimutkaista ja vaadi ylimääräisiä työkaluja.

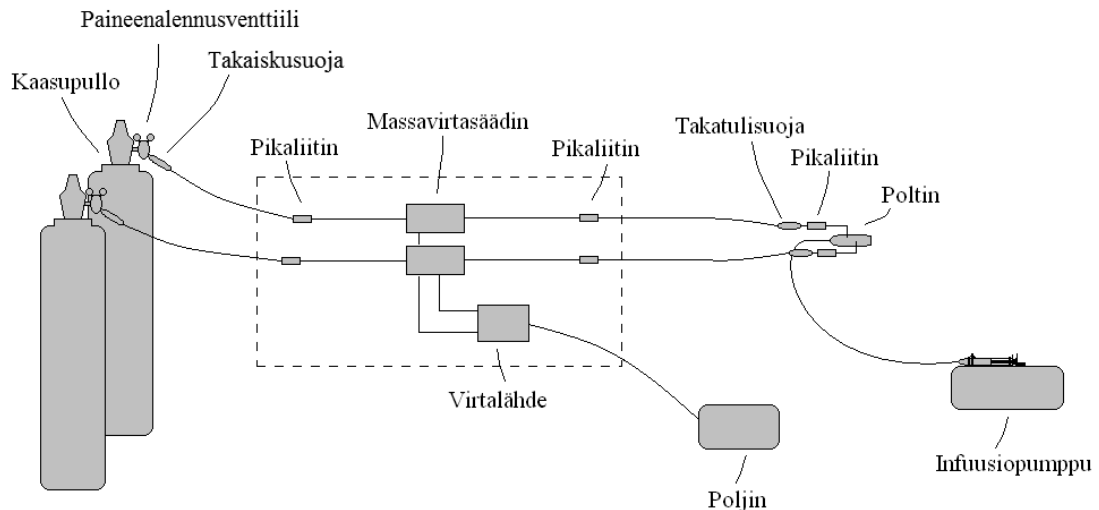
### **3.3. Kannettava liekkigeneraattori kokonaisuutena**

Kuten aiemmin jo kerrottiin, liekkigeneraattori koostuu polttimesta, kaasujen massavir-tasäätimistä, infuusiopumpusta ja näihin liittyvistä letkuista ja säätimistä (Tikkanen et al. 1997). Komponentit on valittu käyttökohteeseen sopiviksi niin säädösten kuin kan-nettavuudenkin vaatimusten mukaisesti. Laittekokonaisuus on purettavissa useampaan osaan, jolloin sen liikuteltavuus helpottuu verrattuna yhteen suurempaan kokonaisuuteen.

Liekkigeneraattorin käyttöympäristön täytyy olla tulityöpaikaksi sopiva, ja neste-liekkiruiskun käyttö vaatii tulityökortin. Liekin käytön tulee olla mahdollisimman tur-vallista.

### 3.3.1. Kannettavan liekkigeneraattorin komponentit

Kannettava liekkigeneraattori koostuu vastaavista osista kuin kiinteä liekkigeneraattori. Osa ratkaisusta eroaa kuitenkin käytössä olevasta kiinteästä kokonaisuudesta. Kannettavan liekkigeneraattorin komponentit (kuva 7.) ovat: kaasupullot, pullopaineensäätimet, takaiskusuojat, letkut, pikaliittimet, massavirtasäätimet, virtalähde, poljin, takatulisuojat, infuusiopumppu ja poltin. Näistä massavirtasäätimet ja niiden virtalähde, jotka on ympäröity katkoviivalla kuvassa 7., on asetettu omalle alustalleen.



**Kuva 7.** Kannettavan liekkigeneraattorin komponentit, kaaviokuva.

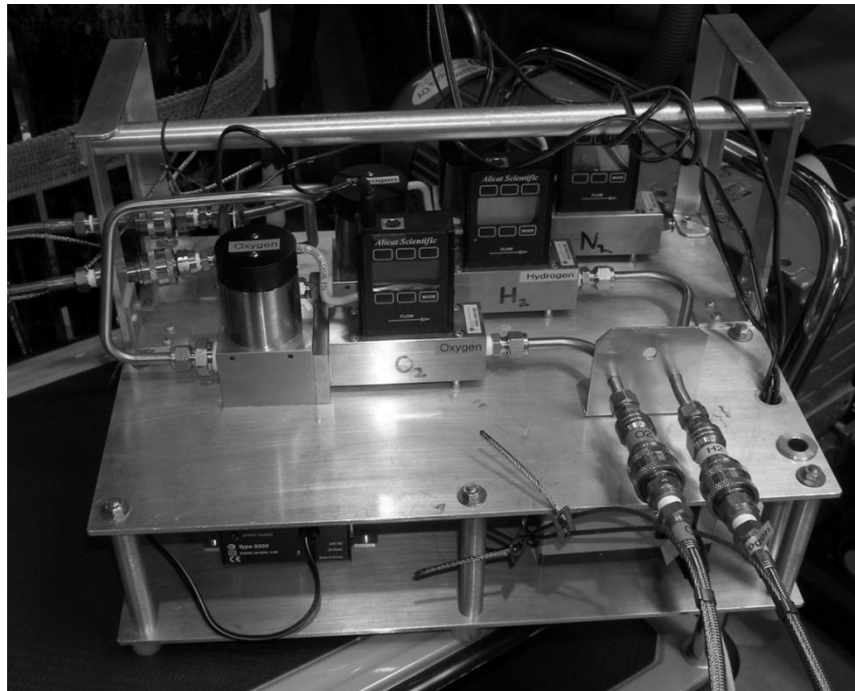
Kannettavan liekkigeneraattorin kaasupullot voidaan kuljettaa generaattorin mukana työpisteeseen pullokärryillä, tai työpisteestä riippuen kaasupullot voivat olla valmiina paikan puolesta. Pulloihin liitettävät paineenalennusventtiilit on liitetty valmiiksi kannettavan liekkigeneraattorin letkuihin. Pullopaineenalennusventtiilit ovat kullekin käytettävälle kaasulle omat, ja ne tulee kiinnittää huolellisesti suoraan kaasupulloihin ilman välikappaleita. Suoraan paineenalennusventtiileihin kuuluu kiinnittää myös kullekin kaasulle sopivat takaiskusuojat.

Liekkigeneraattorissa käytettävien letkujen tulee olla sopivat käytettävälle kaasulle, hapelle ja vedylle. Mitä tahansa letkuja ei voida käyttää, sillä letkujen tulee kestää suurikin virtausnopeudet ja paineet, eikä niihin saa tulla vuotoja. Kannettavan liekkiruis- kun letkut ovat teräskudoksella päällystettyjä korkeapaineletkuja, joissa on turvavaijerit, jotta letkuihin ei kohdistu liian suurta vetoa. Letkut tulee tarkastaa tai vaihtaa uusiin tietyin väliajoin, jotta voidaan varmistua niiden käytön turvallisuudesta. Myös liitosten täytyy olla tiiviitä.

Pikaliittimillä letkut on helppo kiinnittää massavirtasäätimiin ja polttimeen käyttöä varten sekä irrottaa niistä kuljetuksen ja säilytyksen ajaksi. Letkuja tarvitaan massavirtasäätimien kummallekin puolelle. Tulopuolen letkut kiinnitetään toisesta päästä kaasupullojen paineenalennusventtiileihin liitettyihin takaiskusuojiin. Massavirtasäätimien lähtöpuolella olevissa letkuissa on pikaliittimet molemmissa päissä, sillä letkut kiinnitetään pikaliittimillä toisesta päästä polttimeen. Tämä helpottaa myös polttimen käyttöä,

kun sen voi helposti asettaa paikalleen käyttöä varten ja irrottaa letkuista muun muassa mahdollista puhdistusta varten ilman erillisiä työkaluja. Eri kaasuille tarkoitetut letkut on merkitty erivärisin teipein, jotta ne on helppo erottaa toisistaan. Myös massavirtasäätimiin kiinnitetyt liittimet on merkitty samoin värillisin teipein helpottamaan oikeiden letkujen yhdistämistä oikeisiin massavirtasäätimiin.

Kaasuvirtausten säätämiseen olisi voitu valita massavirtasäätimien tilalle esimerkiksi rotametrit, mutta näin ei tehty, koska rotametrien tarkkuus ei ole samaa luokkaa kuin massavirtasäätimillä. Rotametrin virtauksen suuruus luetaan rotametrin putken pinnalla tai sen vieressä olevalta asteikolta putkessa olevan uimurin paksuimman kohdan mukaan, ja mittauksen tarkkuuteen vaikuttaa näin ollen esimerkiksi se, mistä suunnasta asteikkoa katsoo. Lisäksi rotametrin näyttämä on paineriippuvainen. Massavirtasäätimissä sen sijaan on säätöventtiili ja sisäinen säätöpiiri, mikä mahdollistaa sen, että virtaus voidaan asettaa ja säilyttää halutun suuruisena. (Davis 2004.) Tässä käytetyissä massavirtasäätimissä on laminaarivirtauselementti (LFE, Laminar Flow Element), ja koska laminaarivirtausmittareissa paine-eron LFE:n yli ja virtauksen suhde on lineaarinen, saadaan kaasun tilavuusvirtaus laskettua mitatun paine-eron perusteella. Laskettuun virtaukseen vaikuttaa kuitenkin myös kaasun viskositeetti, joten massavirtasäätimen asetuksista täytyy valita käytettävä kaasu, jotta virtaus tulee laskettua oikein. (DOC-ALIMAN16C Rev.13. 2009.) Valituissa massavirtasäätimissä (kuva 8.) kaasuvirtauksia säädellään erikseen kustakin massavirtasäätimestä itsestään. Tähän ei siis tarvita tietokoneohjausta, mikä yksinkertaistaa systeemiä huomattavasti verrattuna tilanteeseen, jossa massavirtasäätimien säätö tapahtuisi tietokoneen välityksellä. Tarvittaessa säätimiä voidaan ohjata kuitenkin tietokoneeltakin käsin.



**Kuva 8.** Kannettavan liekkigeneraattorin massavirtasäädinalusta.

Massavirtasäätimiä on kolme (kuva 8.): yksi hapelle ( $O_2$ ), yksi vedylle ( $H_2$ ), ja yksi typelle ( $N_2$ ), jota voidaan käyttää joidenkin polttimien kanssa suojakaasuna. Massavirtasäätimet ovat kaikki samalla alustalla, jossa on kantokahva, joten alustaa on helppo liikutella, kun pikaliittimillä kiinnitetyt kaasuletkut sekä polkimen johto irrotetaan alustasta. Massavirtasäätimien virtalähde on samalla alustalla massavirtasäädintason alapuolella (kuva 8., vasen alareuna). Kuvassa 8. näkyvät myös pikaliittimet polttimelle menevien happi- ja vetyletkujen ja massavirtasäädinten liitoskohdassa, etualalla oikealla.

Massavirtasäädinten toimintaa säädellään polkimella, joka alas painettuna käynnistää massavirtasäätimet, ja kun poljin vapautetaan, massavirtasäätimet sammuvat. Poljin toimii näin kytkimenä, jolla ohjataan kaasunsyöttöä päälle ja pois päältä. Liekki voidaan näin ollen sytyttää vain, kun poljin on painettu pohjaan, ja liekki sammuu heti, kun poljin vapautetaan. Polkimen ympärillä on suojakotelo, jotta polkimen päälle ei pääse putoamaan mitään, mikä pudotessaan painaisi polkimen pohjaan ja kytkisi massavirtasäätimet vahingossa päälle. Poljin helpottaa myös nesteliekkiruiskun käyttäjän työtä, koska poljinta säädellään jalalla, jolloin kädet jäävät vapaaksi muuhun työskentelyyn. Jos tapahtuu jotain yllättävää, polttimen käyttäjä esimerkiksi horjahtaa, jalka todennäköisesti irtaantuu polkimelta ja kaasun syöttö keskeytyy sekä liekki sammuu, eikä suurempaa vahinkoa näin ollen pääse tapahtumaan. Toisin kuin kiinteän liekkigeneraattorin tapauksessa, kannettavan liekkigeneraattorin poljin mahdollistaa sen, että liekkiruiskun käyttäjä voi itse käynnistää ja sammuttaa kaasunsyötön, eikä tähän tarvita toista työntekijää. Myös kaasuvirtausten säätäminen onnistuu liekin käyttäjältä, kun massavirtasäädinalusta on riittävän lähellä polttimen käyttäjää.

Kannettavaan liekkiruiskuun kuuluvat takatulisuojat juuri ennen poltinta, massavirtasäätimien jälkeen. Takatulisuojissa olevat yksisuuntaventtiilit estävät kaasun virtauksen väärään suuntaan, ja liekinestimet estävät liekin takaisinlyönnin polttimesta letkuun, kohti massavirtasäätimiä. Takatulisuojien tulee olla valmistettu juuri niille kaasuille, joiden yhteydessä niitä käytetään, eli hapelle ja vedylle on omat takatulisuojansa, joita ei saa sekoittaa keskenään. Mikäli liekin takaisinlyönti tapahtuu, tai kaasuvirtaus kääntyy väärään suuntaan, takatulisuoja estää liekin etenemisen letkuihin ja katkaisee kaasuvirtauksen.

Nestemäinen prekursori syötetään polttimeen myös kiinteän liekkigeneraattorin kanssa käytettävällä sähkökäyttöisellä syöttölaitteella, infuusiopumpulla. Syöttölaitteessa voidaan käyttää erikokoisia ruiskuja, ja ruiskun koko tulee huomioida syöttönopeutta valitessa. Syöttönopeus voidaan valita vaihtamalla syöttölaitteen vaihdetta. Mahdolliset syöttönopeudet ovat esimerkiksi 60 ml ruiskulla 0.26-41 ml/min, ja 100 ml ruiskulla 0.40-63 ml/min. Prekursoriliuos johdetaan ruiskusta polttimeen silikoniletkua pitkin. Ruisku valitaan käytettävän prekursorinesteeseen mukaan, sillä esimerkiksi muoviruisku ei sovellu käytettäväksi kaikkien prekursorien kanssa, ja tällöin voidaan käyttää lasiruiskua. Esimerkiksi valonarat prekursorit taas vaativat valoa läpäisemättömän ruiskun.

Kannettavassa liekkiruiskussa voidaan käyttää samoja polttimia kuin kiinteässä liekkiruiskussa. Poltin on helppo liittää sekä irrottaa kannettavasta liekkigeneraattorista pikaliitinten avulla. Poltin on esitelty tarkemmin kappaleessa 2.1.1.

### 3.3.2. Kannettavan liekkigeneraattorin käyttöympäristö

Laboratoriokäytössä olevaa kiinteää liekkigeneraattoria voidaan käyttää vetokaapissa, tai vaihtoehtoisesti huuvan alla, mistä tuotettu aerosoli virtaa poistokanavaan. Kannettavan liekkiruiskun tapauksessa täytyy jokaisessa uudessa käyttöympäristössä ottaa huomioon ja varmistaa aerosolin turvallinen poisto tilasta, jossa hiukkasia tuotetaan. Tämän vuoksi nesteliekkiruiskua ei voi käyttää missä tahansa ympäristössä. Jos liekkigeneraattoria käytetään ympäristössä, jossa tuotettavaa aerosolia pääsee huoneilmaan, tulee tilassa työskentelevän käyttää raitisilmanaamaria, ja tällöinkin täytyy huomioida aerosolin poisto ja puhdistus huoneilmasta turvallisesti.

Jos liekkigeneraattorilla tuotettavat hiukkaset pääsevät huoneilmaan heti liekistä, tulee liekin läheisyydessä olla poistohuuva. Jos taas hiukkasia tuotetaan esimerkiksi siten, että hiukkaset kulkeutuvat suljetussa kammiossa toisaalle, eivätkä pääse huoneilmaan heti liekiltä, tulee poiston olla siellä, minne hiukkaset kulkeutuvat. Eri paikoissa ja liekkigeneraattorin käyttökohteissa hiukkasten kulkeutuminen on erilaista, ja uudessa ympäristössä tulee tilanne arvioida aina erikseen.

Liekkiä käytettäessä tulee tuotettavien nanohiukkasten lisäksi ottaa huomioon, että liekin käyttö on tulityötä. Tulitöitä tehdessä tulee noudattaa tulitöihin liittyvää suoje-luohjetta. Liekkigeneraattoria käytettäessä työpisteen tulee soveltua tulityöhön. Vakituisella tulityöpaikalla saa tehdä tulitöitä ilman erillistä tulityölupaa ja tulityökorttia. Kannettavalla liekkigeneraattorilla tuotetaan hiukkasia kuitenkin useimmiten paikoissa, jotka ovat tilapäisiä tulityöpaikkoja. Mikäli tulityö on vähäisen palovaaran työtä, missä tulen syttymis- ja leviämisvaara on vähäinen koko työn ajan, ei tulityölupaa edellytetä, eikä työntekijällä tarvitse olla tulityökorttia. Muutoin tilapäisellä tulityöpaikalla saa tulityötä tehdä sekä vartioida vain henkilö, jolla on voimassa oleva tulityökortti. Tilapäisellä tulityöpaikalla vaaditaan myös aina kirjallinen, määräaikainen tulityölupa. Tulityölu-vassa määrätään esimerkiksi turvatoimet, jotka tulee suorittaa ennen tulityötä, sen aika-na sekä sen jälkeen. Tilapäisellä tulityöpaikalla tulee muun muassa suojata rakenteet, varata tarvittava, ohjeiden mukainen sammutuskalusto lähettyville ja tarvittaessa kytkeä tulityön ajaksi paloilmoinjärjestelmä irti alueelta, jolla tulityö voisi aiheuttaa turhan hälytyksen. Tulityön jälkeisen vartioinnin keston tulisi olla vähintään yksi tunti. (Tulityöt - suoje-luohje 2011.)



## 4. TESTIAEROSOLI

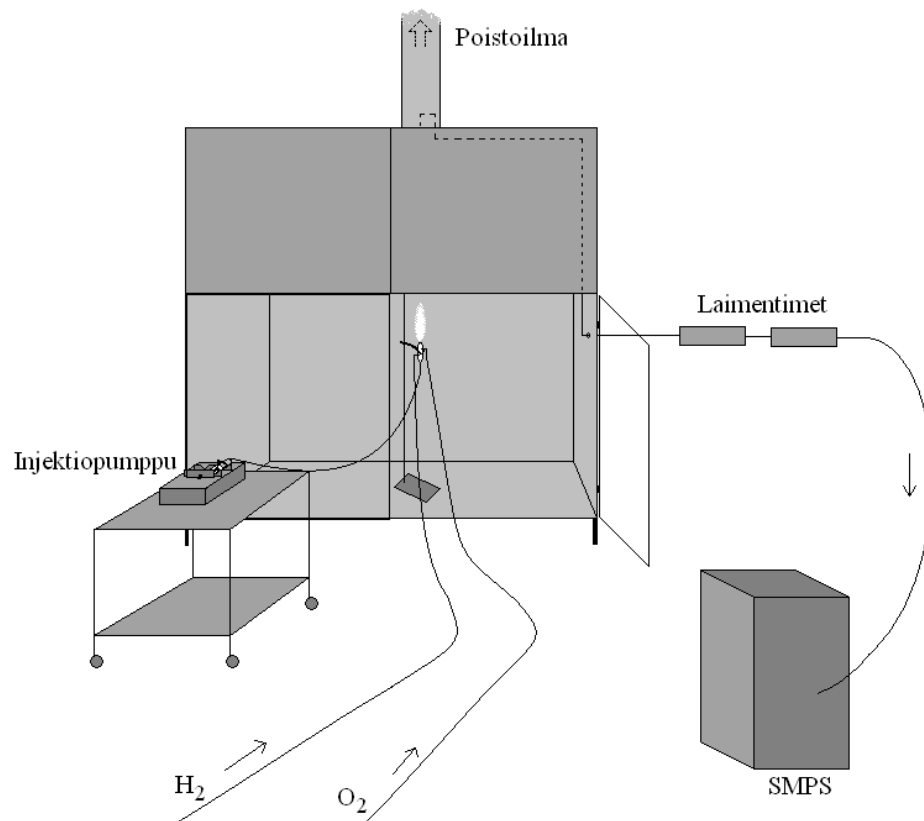
Testiaerosoleja tarvitaan testattaessa, kalibroitaessa ja tutkittaessa aerosoli-instrumentteja, sekä esimerkiksi erilaisissa altistuskokeissa. Laitetestauksessa käytetään varsinkin monodisperssejä aerosoleja, sillä niiden avulla voidaan määrittää hiukkaskoon vaikutuksia laitteiden toimintaan. Polydisperssejä aerosoleja puolestaan käytetään simuloimaan todellisia laitteiden toimintaolosuhteita kontrolloiduissa laboratorio-olosuhteissa. (Hinds 1982.)

Nesteliekkiruiskutuksella voidaan tuottaa erilaisia testiaerosoleja. Hindsin (1982) mukaan ideaalisen aerosoligeneraattorin ominaisuuksiin kuuluu muun muassa tasainen ja toistettavissa oleva hiukkastuotto, jossa hiukkasten koko ja konsentraatio on helposti säädeltävissä, ja hiukkaskokojakauma on monodisperssi. Nesteliekkiruiskutuksessa toteutuvat mainituista kaikki muut, paitsi monodisperssi kokojakauma, kun otetaan huomioon, että toistettavuus toteutuu, kun olosuhteet ovat samankaltaiset. Liekkigeneraattorilla tuotetun aerosolin kokojakauman keskihajonta kuitenkin on melko tasainen (ks. luku 5.) ja kokojakauma on riittävän kapea moneen testiaerosolin käyttötarkoitukseen. Erilaiset olosuhteet ja koejärjestelyt tuovat mukanaan monia tekijöitä, jotka vaikuttavat hiukkastuottoon. Varsinkin liekin ympäristössä oleva laimennusilma vaikuttaa muodostuviin hiukkasiin; minkä verran laimennusilmaa on ja miten se virtaa liekin läheisyydessä. Tästä johtuen eri tilanteessa samoilla nesteliekkiruiskutukseen liittyvillä parametreilla voidaan saada hyvinkin erilaisia tuloksia. Erilaisissa paikoissakin on kuitenkin mahdollista löytää ne parametrit, joilla saadaan tuotettua samanlainen jakauma kuin jossakin toisessa paikassa ja tilanteessa.

Tätä työtä varten tehdyt mittaukset toteutettiin erilaisilla mittausjärjestelyillä erilaisissa ympäristöissä. Kaikissa mittauksissa tuotettiin titaanidioksidihiukkasia ( $\text{TiO}_2$ ), ja prekursoriliuoksena käytettiin titaani tetraisopropoksidia liuotettuna isopropanoliin. Mittausjärjestelyt tehtiin kulloisenkin tarkoituksen mukaan. Primääriaerosolimittauksissa käytettiin kyseisessä laboratoriotilassa monesti käytettyä mittausjärjestelyä. Tuulitunnelimittauksissa puolestaan tunnelin ja mittauskammion rakenne määritteli sen, minne ja miten liekkiruisku sekä mittalaitteet sijoitettiin. Paperin pinnoituskokeiden emissiomittauksissa taas pinnoitusprosessi määräsi liekkiruiskun sijoittelun, ja mittalaitteet voitiin sijoittaa vapaammin, tarkoituksenmukaiselle etäisyydelle pinnoitusprosessista. Käytännön syistä kaikki mittalaitteet näissä eri mittauksissa eivät olleet samoja, vaan esimerkiksi SMPS:t olivat eri laitteet tuulitunnelimittauksessa kuin pinnoitusprosessin emissioita mitattaessa.

### 4.1. Primääriaerosolimittaus laboratoriossa

Primääriaerosolimittauksissa tuotettiin hiukkasia TTY:n aerosolifysiikan laboratoriossa. Tällöin mitattiin suoraan liekistä lähteviä primäärihiukkasia lähellä olevia hiukkasia. Mitatut hiukkaset eivät välttämättä olleet aivan primäärihiukkasia, sillä näytteenotto sijaitsi metrin päässä polttimesta. Hiukkaset ovat näin ollen voineet ehtiä kasvamaan hiukan ennen mittausta, mutta liekin ympäristön laimennusilman ja lyhyen matkan vuoksi mitatut hiukkaset ovat kuitenkin hyvin lähellä primäärihiukkasia. SMPS:llä mitattiin primääriaerosolin lukumääräjakaumat vastaamaan muissa ympäristöissä tuotettavia mittapistettä. Ainoa parametri, joka ei ollut mukana laboratoriomittauksissa verrattuna tuulitunnelimittauksiin, oli tuulitunnelivirtaus. Laboratoriomittauksissa ei tuotettu niitä paperin pinnoituskokeiden emissiomittauksissa tuotettuja mittapistettä vastaavia pisteitä, joita vastaavia ei tuotettu myöskään tuulitunneliin. Laboratoriossa mittaukset tehtiin vetokaapissa, jonka poistoputkessa oli vakiovirtaus. Mittausjärjestely on esitetty kuvassa 9.



**Kuva 9.** Laboratoriomittaus, poltin vetokaapissa.

Poltin oli laboratorioskokeissa toisin päin kuin tuulitunnelimittauksissa sekä paperin pinnoituskokeissa. Laboratoriomittauksissa liekki osoitti ylöspäin, kun toisissa ympäristöissä se osoitti alaspäin, mittausjärjestelyjen vuoksi. Tällä erolla ei kuitenkaan ole merkitystä tämän työn kannalta, sillä polttimen orientaatio ei juuri vaikuta tuotettujen hiukasten kokoon (Arabi-Katbi et al. 2002). Näytteenottolinjan suu SMPS:lle vietävää näyteaerosolia varten oli metrin päässä polttimesta suoraan sen yläpuolella. Aerosoli tuotet-

tiin vetokaapissa, jonka poistoputken kohdalla näytteenotto sijaitsi. Poistoputkesta mitattiin maksimivirtausnopeus putken keskeltä. Tilavuusvirtauksen laskemiseksi täytyy ensin laskea virtauksen keskinopeus. Tämä voidaan laskea kaavalla (9), joka pätee, kun oletetaan putki hydraulisesti sileäksi (Karvinen 2010):

$$V = \frac{2n^2}{(n+1)(2n+1)} u_m, \quad (9)$$

missä  $u_m$  on maksiminopeus putkessa, ja  $n$  riippuu Reynoldsin luvusta (ks. Karvinen 2010, s. 87, kuva1.). Tähän työhön liittyvässä laskennassa on käytetty arvoja  $n=6,6$  tai  $n=7$ , riippuen Reynoldsin luvun arvosta kyseisellä virtauksella. Reynoldsin luku puolestaan riippuu muun muassa virtauksen keskinopeudesta:

$$Re = \frac{Vd}{\nu}, \quad (10)$$

missä  $V$  on keskinopeus,  $d$  on putken halkaisija ja  $\nu$  on kinemaattinen viskositeetti. Ilman kinemaattinen viskositeetti 20 °C lämpötilassa on  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . Hydraulisesti sileän putken sekä 20 °C lämpötilan oletusten vuoksi näillä yhtälöillä lasketut keskinopeudet ovat vain karkeita arvioita putkessa virtaavan aerosolin virtausnopeudesta. Vetokaapin poistoputkeen menevän ilmapirran maksiminopeus on noin 6,2 m/s, eli keskinopeus kaavalla (9) laskettuna on 5,0 m/s. Tällöin tilavuusvirtaus on 6000 l/min, eli 360 m<sup>3</sup>/h, mikä on noin 88 % pienimmästä tuulitunnelimittauksissa käytetystä tuulitunnelivirtauksesta (luku 4.2.2.).

Tuulitunnelimittauksissa tuulitunnelin suuaukon etäisyys polttimesta oli pienempi kuin laboratoriomittauksissa polttimen ja näytteenoton etäisyys, sekä tuulitunnelin liekin puoleisen pään halkaisija oli huomattavasti suurempi kuin laboratorion vetokaapin poistoputken halkaisija. Laimennusilman virtaus liekin ympärillä oli näin ollen erilainen laboratoriokokeissa kuin tuulitunnelimittauksissa. Myös paperin pinnoituksen emissiomittauksissa laimennusilman virtaus oli erilainen primääriaerosolimittauksiin verrattuna, sillä tällöin poltin sijaitsi voimakkaan kohdepoiston alla, ja mittalaitteet ottivat näyteaerosolin vapaasta huoneilmasta, kauempana polttimesta.

Koska liekkigeneraattorilla tuotetaan paljon hiukkasia, ja näytteenotto sijaitsi primääriaerosolimittauksissa kapeahkon poistoputken suulla, johon menee suurin osa vetokaapissa, suoraan poistoputken alapuolella tuotetuista hiukkasista, täytyi näyteaerosoli laimentaa ennen sen mittaamista SMPS:llä. Ilman laimennusta pitoisuus olisi ollut liian korkea mitattavaksi kyseisellä laitteistolla. Laimentimia oli kaksi, ja niiden laimennuskertoimet olivat 7,9 ja 8,0. Mitattu aerosoli laimennettiin siis 1/63 alkuperäisestä, poistoputkeen menneestä aerosolista.

## 4.2. Testiaerosolin tuottaminen tuulitunneliin

NANODEVICE projektin puitteissa kehitettäviä työhygieniamittalaitteita tullaan testaamaan sekä testilaitoksessa että aidoissa ympäristöissä erilaisilla työpaikoilla. Yhtenäisyyden vuoksi laitteita pyritään testaamaan jossakin vaiheessa samassa testilaboratoriossa. Testitulana voidaan käyttää tällöin IGF:n (Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie) laboratoriota Dortmundissa.

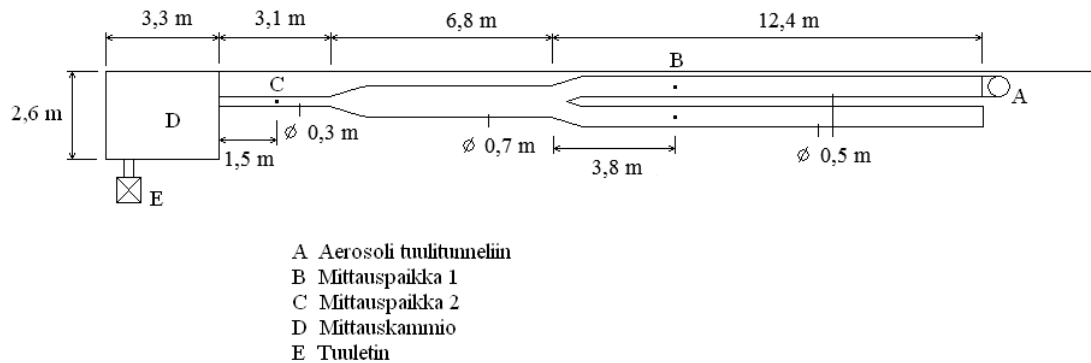
Kyseisessä testitilassa on aiemminkin toteutettu laitevertailumittauksia, joissa on ollut mukana monia tahoja ja useita laitteita kerralla (Dahmann et al. 2001; Hebisch et al. 2002; Asbach et al. 2009).

Kannettavalla liekkiruiskulla voidaan tuottaa aerosolia kehitettävien laitteiden testaukseen varten. Ensimmäisissä, kesällä 2010 toteutetuissa testimittauksissa testiaerosolin tuottamiseksi IGF:n tiloissa tuotettua aerosolia mitattiin kolmella SMPS:llä, Philipsin Aerasense NanoTracer anturilla, aerodynaamisella hiukkaskokoluokittelijalla (APS), WCPC:llä, CPC:llä sekä ECT-sensorin prototyypillä. SMPS:stä yksi oli Grimmin, kaksi TSI:n valmistamia. Täydentäviä mittauksia tehtiin myöhemmin NANODEVICE-projektiin liittyvien referenssilaitteiden vertailumittausten yhteydessä kesällä 2011. Tällöin ensimmäisiä testimittauksia täydentävissä mittauksissa oli mukana ELPI, ECT-sensori, NSAM, kaksi SMPS:ää ja kaksi APS:ää. Molemmat SMPS:t olivat TSI:n valmistamia. Täydentävien mittausten yhteydessä otettiin myös TEM-näytteitä (läpäisy-elektronimikroskooppi, Transmission Electron Microscope) liekkigeneraattorilla tuotetusta aerosolista.

#### **4.2.1. Tuulitunneli ja mittausjärjestely**

Kannettavalla liekkigeneraattorilla on tuotettu testiaerosolia IGF:n tiloissa Dortmundissa, missä testiaerosoli johdetaan tuulitunnelin kautta sekoittumiskammioon, josta aerosolia mitataan. Tuulitunneli on yli kaksikymmentä metriä pitkä putkisto, johon voidaan johtaa hiukkasia kahta kanavaa pitkin. Tuulitunnelissa on Y-haara, jonka toiseen haaraan liekkiruiskulla tuotettavat hiukkaset ohjataan. Tuulitunnelin toiseen haaraan olisi mahdollista johtaa jotakin toista aerosolia, jos halutaan sekoittaa nesteliekkiruiskutuksella tuotettuun nanoaerosoliin muita hiukkasia, tai laimennusilmaa. Tämä mahdollistaa erilaisten aerosolien tutkimisen. Tuulitunnelin toiseen haaraan voidaan esimerkiksi tuottaa dieselhiukkasia (Dahmann 1997), jolloin aerosolissa olisi sekä nanohiukkasia että isompia pienhiukkasia, samaan tapaan kuin esimerkiksi ulkoilmassa. Tämän työn kannalta olennaisten mittapisteiden aikana tuulitunnelin toinen haara pidettiin kuitenkin suljettuna.

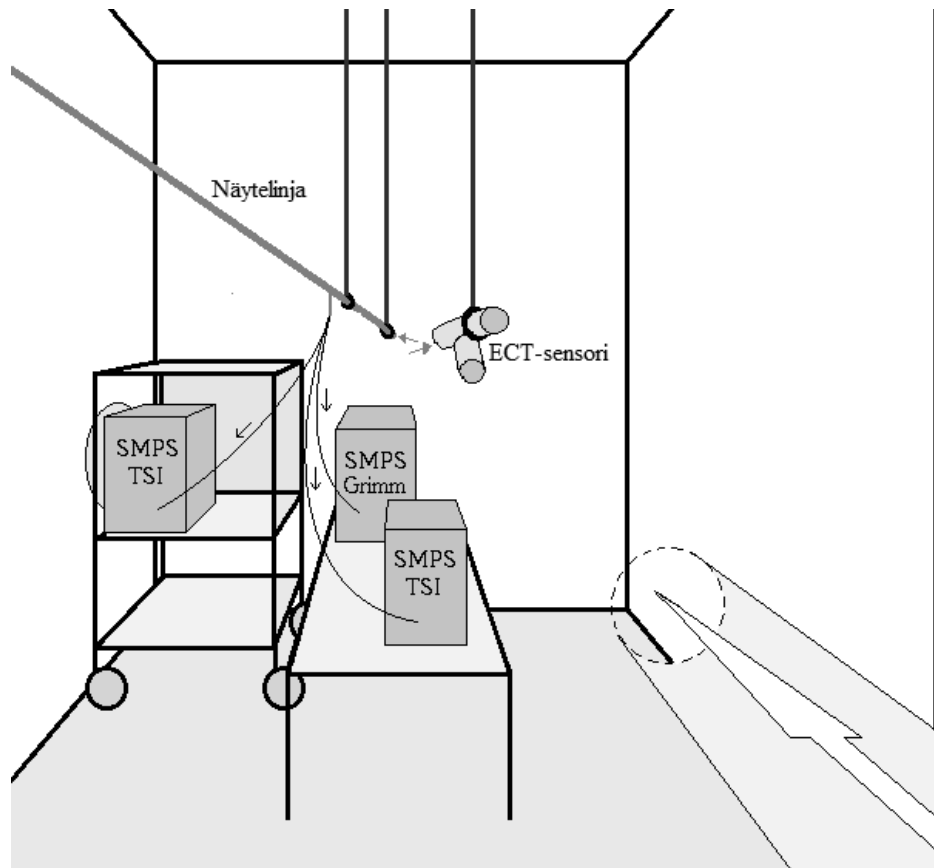
Tuulitunnelin (kuva 10.) kokonaispituus on 22 m. Tuulitunnelin Y-haaran putkien halkaisija on 500 mm. Y-haaran putket yhdistyvät halkaisijaltaan 700 mm putkeen, joka kapenee vielä ennen kammiota sovituskappaleen kautta halkaisijaltaan 300 mm putkeksi. Tuulitunnelin toinen pää (halkaisijaltaan 300 mm) yhdistyy kammioon, jonka tilavuus on noin 20 m<sup>3</sup>. Kammion toisella puolella on tuuletin, joka imee aerosolin tuulitunnelin läpi ja edelleen pois kammioista, puhdistuslaitteen kautta ulkoilmaan. Tuulitunnelivirtausta muutetaan tuulettimen tehoa säätämällä. (Dahmann 1997.) Tuulitunnelin tilavuusvirtausta voidaan vaihdella tuhansista litroista kymmeniin tuhansiin litroihin minuutissa.



**Kuva 10.** Hahmotelma tuulitunnelista ylhäältäpäin kuvattuna.

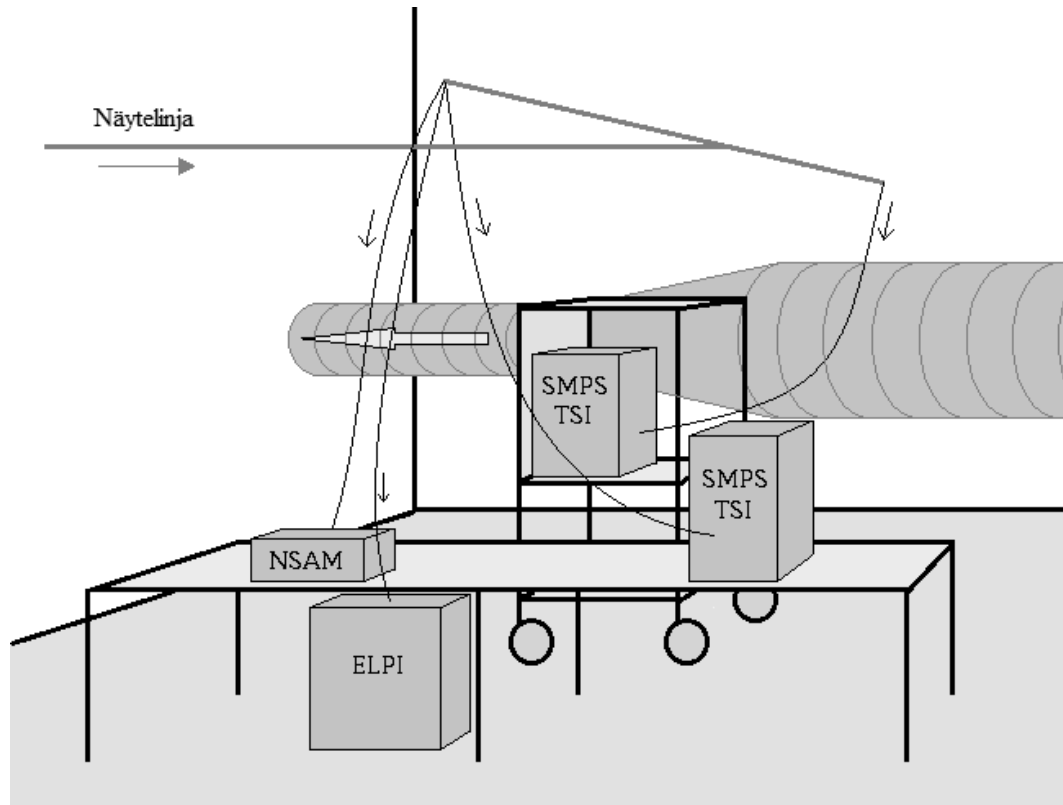
Ensimmäisen ja toisen mittauskerran välissä tuulitunnelia oli hiukan muutettu. Täydentävien mittausten aikaan tuulitunnelin keskimmäisen osan, halkaisijaltaan 700 mm oleva putki oli pidempi ja virtaussuunnassa viimeisen osan, halkaisijaltaan 300 mm oleva putki lyhyempi kuin ensimmäisissä mittauksissa. Tällöin halkaisijaltaan 700 mm olevan putken pituus oli noin 7,9 m ja halkaisijaltaan 300 mm olevan putken pituus oli noin 2,0 m.

Mittalaitteet voidaan laittaa joko sisälle kammioon (kuva 11.), tai sen ulkopuolelle. Kammion ulkopuolelle sijoitettaessa (kuva 12.) mittalaitteille tuodaan näyteaerosoli kammion putkella, joka ottaa näytteen kammion keskeltä. Ensimmäisiä testimittauksia tehtäessä mittalaitteet olivat sisällä kammiossa. Myös tällöin osa laitteista otti testiaerosolin saman putken kautta huoneen keskeltä.



**Kuva 11.** Mittalaitteistoa tuulitunnelin jälkeisessä sekoittumiskammiossa, tuulitunnelin pää kuvassa alhaalla oikealla.

Kammiossa ei ollut mittalaitteiden lisäksi muuta kuin pöytä, jolle sijoitettiin osa mittalaitteista. Osa mittalaitteista oli omassa telineessään. Kuvaan 11. on piirretty selkeyden vuoksi vain ne mittalaitteet, joilla tehdyt mittaukset otetaan huomioon tämän työn tulostenkäsittelyssä. Kammion ovi suljettiin mittausten ajaksi, ja tietokoneet sijoitettiin kammion ulkopuolelle, jolloin mittausten aikana ei sen vuoksi tarvinnut käydä kammiossa.



**Kuva 12.** Mittalaitteistoa sekoittumiskammion ulkopuolella, sekoittumiskammio kuvassa vasemmalla olevan seinän takana.

Täydentävissä mittauksissa lähes kaikki mittalaitteet olivat kammion ulkopuolella ja ottivat näyteaerosolin kammion keskeltä tulevasta linjasta, joka haarautui kammion ulkopuolella kaikille näille laitteille. Tällöin tulostenkäsittelyn kannalta olennaisista laitteista ainoastaan ECT-sensori oli kammiossa sisällä, tällä kertaa pöydällä. Kuten edellä kuvassa 11., myös kuvassa 12. on esitetty vain tämän työn tulostenkäsittelyn kannalta olennaiset mittalaitteet. Todellisuudessa näytteenottolinjassa oli kiinni näiden lisäksi muitakin aerosolimittalaitteita.

TEM-näytteet otettiin ELPIn näytteenottolinjasta juuri ennen ELPIn sisäänmenoa kunkin näytteistettävän mittapisteen lopulla siten, ettei näytteenotto häirinnyt linjaston muilla laitteilla mittaamista. Näytteet otettiin keräimellä, jonka läpi imettiin pumpulla näyteaerosolia.

#### 4.2.2. Testiaerosolin tuottaminen

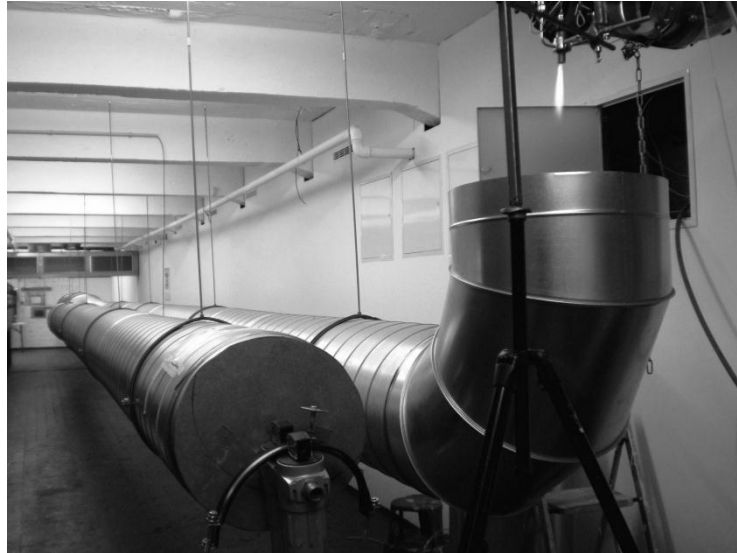
Liekkiruiskulla tuotettava testiaerosoli johdetaan tuulitunnelin toiseen haaraan. Testimittauksia tehdessä huomattiin, että käytettävien tuulitunnelivirtausten täytyy olla riittävän suuria, jotta tuotettu aerosoli kulkeutuu mittauskammioon. Liian pienillä tuulitunnelivirtauksilla hiukkaset eivät välttämättä mene tuulitunneliin, vaan ne voivat karata huoneilmaan. Asiaa testattiin testisavulla. Testisavua päästettiin ilmaan tuulitunnelin suulla liekin vieressä, liekin ollessa päällä ilman prekursorin syöttöä, jolloin nanohiukkasia ei muodostu, eri tuulitunnelivirtauksilla. Riittävän suurilla, tässä työssä käytetyillä, virta-

uksilla savu virtasi tuulitunneliin kauempaakin, kun taas liian pienillä virtauksilla savu virtasi tuulitunnelin ulkopuolelle myös liekin läheltä.

Alun perin aerosoli oli tarkoitus tuottaa erilliseen, suljettuun sekoituskammioon, jossa se olisi päässyt sekoittumaan ennen aerosolin johtamista tuulitunneliin. Näin aerosolin ei olisi ollut myöskään mahdollista päästä huoneilmaan, kun se olisi johdettu suoraan sekoituskammion tuulitunneliin. Sekoituskammio rakennettiin tuulitunneliputkea vastaavasta putkesta, joka asetettiin pystyyn ja suljettiin molemmista päistä. Sekoituskammion korkeus oli 1 m, halkaisija 0,5 m ja tilavuus 0,2 m<sup>3</sup>. Sekoituskammion alaosaan liitettiin pienempi putki aerosolin johtamiseksi tuulitunneliin ja kammion kanteen tehtiin aukot sekä poltinta että laimennusilmaa varten. Poltin asetettiin sekoituskammion kannen keskelle, ja laimennusilma johdettiin sekoituskammioon kahdeksasta reiästä poltinta ympäröivällä kehällä. Kanteen asennettiin myös sytytin, jotta liekin sai sytytettyä polttimeen ollessa paikallaan niin, että polttimeen suutin oli sekoituskammion sisällä, ja polttimeen muut osat kammion ulkopuolella. Sytytin toimi virtalähteen avulla, ja se tuotti kipinän, joka sytytti polttimesta ulos virtaavat kaasut. Sytyttimen kärki oli sytytyksen ajan polttimeen suun edessä, ja se voitiin kääntää pois, kun liekki saatiin syttymään, joten se ei häirinnyt hiukkastuottoa. Sekoituskammiota testattiin paikanpäällä tuulitunnelilaboratoriossa ennen varsinaisia mittauksia. Tällöin sytytintä ei käytetty, sillä tarvittavaa virtalähdettä ei ollut vielä sillä hetkellä saatavilla, joten liekki sytytettiin normaalisti käsikäyttöisellä kipinäsytyttimellä ja asetettiin kammioon vasta liekin syttymisen jälkeen. Testeissä paljastui, että saatavilla oleva laimennusilma ei riittänyt jäähdyttämään sekoituskammiota tarpeeksi, jotta sitä olisi voitu käyttää mittauksissa. Laimennusilma otettiin mittauspaikan paineilmalinjasta, ja paineilmaa olisi tarvittu enemmän, jotta kammio olisi pysynyt tarpeeksi viileänä. Tämän vuoksi päädyttiin lopulta avoimeen systeemiin, jossa ei käytetty sekoituskammiota lainkaan.

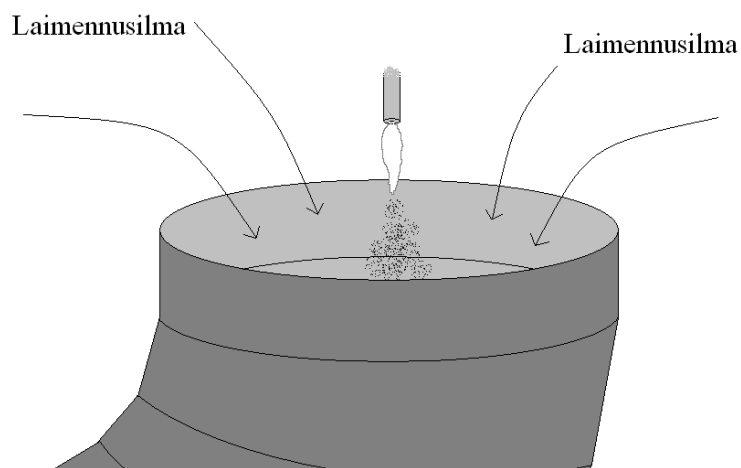
Avoimessa ratkaisussa tuulitunnelin toiseen sisäänmenoon asetettiin 90° mutka ylöspäin, halkaisijaltaan 0,5 m, vastaavasta putkesta kuin itse tuulitunneli. liekkiruiskun poltin asetettiin mutkan yläpuolelle telineiden avulla niin, että liekki osoitti alaspäin (kuva 13.), samoin, kuin jos olisi käytetty sekoituskammiota. Näin poltin saatiin pysymään puhtaampana, kun mahdolliset polttimeen suulle muodostuvat epäpuhtaudet pääsivät putoamaan pois. Toinen syy erillisen mutkan käyttämiseen oli, että mahdolliset polttimeen suulle muodostuvat epäpuhtaudet sekä liian suuret hiukkaset pääsivät näin putoamaan ja törmäämään juuri tähän erilliseen mutkaan, eivätkä varsinaiseen kiinteään osaan tuulitunnelia, jota käytetään myös muissa mittauksissa. Tässä avoimessa ratkaisussa voitiin käyttää käsikäyttöistä kipinäsytytintä, kun poltin oli liekkigeneraattorin käyttäjän ulottuvilla, eikä sähkökäyttöistä sytytintä tarvittu.





**Kuva 13.** Testiaerosolin tuottaminen tuulitunneliin

Tässä avoimessa ratkaisussa (kuva 13.) tuulitunneliin virtaa laimennusilmaa liekin ympäriltä huoneilmasta (kuva 14.). Mitä suurempi tuulitunnelivirtaus on, sen enemmän laimennusilmaa liekin ohitse tunneliin virtaa.



**Kuva 14.** Laimennusilma virtaa tuulitunneliin liekin ympäriltä

Ensimmäisten testimittausten aikana tuotettiin titaanidioksidihiuksia kuudentoista mittapisteen verran. Mittapisteiden välillä vaihdeltiin kaasuvirtauksia, prekursorin konsentraatiota, prekursorin syöttönopeutta sekä tuulitunnelivirtauksia (taulukko 1.). Täydentävissä mittauksissa toistettiin näistä mittapisteistä neljä, ja lisäksi mitattiin kaksi uutta mittapistettä. Taulukosta 1. on jätetty pois sellaiset testimittapistet, joilla ei ole merkitystä tulosten analysoinnin kannalta, sekä merkitsemättä on myös ne mittapistet, jotka toistettiin täydentävissä mittauksissa. Toistetut mittapistet vastasivat pisteitä Ti8-Ti11.

**Taulukko 1.** *Tuulitunnelimittausten mittapisteet.*

Mittapiste	Prekursorin konsentraatio (mg(Ti)/ml)	Prekursorin syöttönopeus (ml/min)	Kaasuvirtaukset O2/H2 (l/min)	Tuulitunnelivirtaus (m/s 300 mm putkessa)	Tuulitunnelivirtaus (l/min, m³/h)
Ti3-Ti7	11,5	1	20/40	2-10	6800-34200, 410-2050
Ti17-Ti18			15/30		
Ti8-Ti9	1,15				
Ti10-Ti11	0,115	0,5-2			
Ti15-Ti16					

Tuulitunnelin virtausnopeus mitattiin 300 mm putkesta tuulitunnelin loppuosassa ennen kammiota. Virtausnopeutta vaihdeltiin 2 m/s ja 10 m/s välillä. Mitattu nopeus oli maksiminopeus putkessa ( $u_m$ ). Tilavuusvirtauksen arvioimiseksi putkivirtauksen keskinopeus on laskettu kaavalla (9), olettaen putki hydraulisesti sileäksi ja lämpötilaksi 20 °C. Näillä tiedoilla arvioituna virtauksen keskinopeus 300 mm putkessa oli 1,6–8,1 m/s. Tilavuusvirtana tämä tarkoittaa väliä 6800–34200 l/min (410–2050 m<sup>3</sup>/h). Näillä virtauksilla Reynoldsin luku on niin suuri, kaikissa tilanteissa  $Re > 4000$ , että virtauksen tuulitunnelissa voidaan sanoa olevan turbulenttia (Karvinen 2010). Prekursorin konsentraatiota vaihdeltiin välillä 0,115–11,5 mg(Ti)/ml. Prekursorin syöttönopeutena käytettiin pääasiassa 1 ml/min, ja vain kahdessa pisteessä 0,5 ml/min sekä yhdessä pisteessä 2 ml/min. Mittapisteissä käytettiin kahdenlaisia kaasuvirtauksia. Testimittausten ensimmäisten mittapisteiden hiukkastuotto tehtiin kaasuvirtauksilla 20 l/min happea, 40 l/min vetyä. Muiden mittapisteiden hiukkastuotto tehtiin kaasuvirtauksilla 15 l/min happea, 30 l/min vetyä.

Kappaleessa 2.1.3. käsitellyssä Seipenbuschin et al. (2008) tutkimuksessa seurattiin aerosolin kehittymistä kammiossa usean tunnin ajan. Tässä työssä käsiteltävien tuulitunnelimittausten tapauksessa aerosoli ei kuitenkaan viivy kammiossa niin pitkiä aikoja, joten aerosoli ei ehdi kehittyä mittausten aikana yhtä paljon kuin mainitussa tutkimuksessa. Käytetyillä tuulitunnelivirtauksilla kammion ilmanvaihtokerroin vaihtelee välillä  $20\text{ h}^{-1}$ – $100\text{ h}^{-1}$ , jos oletetaan, että koko kammion ilma vaihtuu tasaisesti, joten hiukkaset viipyvät kammiossa pienimmälläkin virtauksella alle 2,5 min. Aika, joka hiukkasilta kuluu kulkeutuessa liekiltä kammioon, vaihteli käytetyillä virtauksilla puolestaan noin yhdeksästä sekunnista noin 46 sekuntiin testimittauksissa ja noin kymmenestä sekunnista noin 49 sekuntiin täydentävissä mittauksissa. Ero näiden mittausten välillä johtuu muutoksista, jotka tuulitunneliin oli tehty mittauskertojen välillä.

### 4.3. Paperin pinnoituksen hiukkasemissio

Nesteliiekkiruiskutuksella tuotetaan testiaerosolin lisäksi hiukkasia pinnoitustarkoituksessa. Kannettavaa liekkigeneraattoria testattiin paperin pinnoittamisen yhteydessä

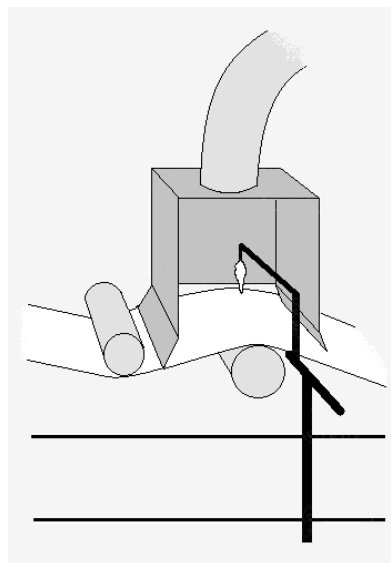
TTY:n Energia- ja prosessitekniikan laitoksen paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion pilot-linjalla. Pinnoituksen tarkoituksena on tuottaa paperille toiminnallisia ominaisuuksia, esimerkiksi vettä hylkivä pinta. (Teisala et al. 2010.)

Tähän työhön liittyvissä mittauksissa pinnoitukseen tuotettu aerosoli toimi testiaerosolina pinnoitusprosessin emissioiden tutkimisessa. Paperia pinnoitettaessa kaikki liekkigeneraattorilla tuotetut hiukkaset eivät jää kiinni paperin pintaan, vaan osa hiukkasista vapautuu prosessista ympäröivään ilmaan. Pinnoitus tapahtuu huuvan alla, mutta ei suljetussa ympäristössä. Huuvan työntekijöiden puoleinen sivu on täysin avoin. Kaikki prosessista vapautuvat hiukkaset eivät kulkeudu huuvaan, vaikka tilavuusvirtaus huuvaan on suuri. Osa tuotetuista nanohiukkasista pääsee karkaamaan huoneilmaan, eli työntekijöiden hengitysilmaan. Tämän vuoksi työntekijöiden tulee käyttää raitisilmanaamareita, kun paperia pinnoitetaan liekkiruiskumenetelmällä. Työhygienian kannalta on oleellista tutkia, minkä verran nanohiukkasia prosessista vapautuu erilaisilla pinnoitusprosessiin liittyvillä parametreilla ja miten ne agglomeroituvat prosessin ulkopuolella.

Paperin pinnoitusprosessista huoneilmaan tulevia hiukkasia mitattiin useilla aerosolimittalaitteilla. Paperin pinnoituksen emissioiden testauksessa testiaerosolia tuotettiin erilaisilla liekkiruiskutukseen ja paperin pinnoitukseen liittyvillä parametreilla ja mittaukset tehtiin pinnoitusprosessin lähellä huoneilmasta. Mittapisteitä oli yhteensä 16, joista primääriaerosolimittauksia vastaavia mittapisteitä oli kuusi ja muita paperin pinnoituskokeissa käytettyjä mittapisteitä kymmenen.

#### 4.3.1. Pinnoitusprosessi

Pinnoitusprosessi tapahtuu huuvan alla, jotta mahdollisimman vähän hiukkasia pääsisi huoneilmaan pinnoitusprosessin aikana. Seuraavassa kuvassa (kuva 15.) on esitetty yksinkertaistettu hahmotelma pinnoitustilanteesta. Kuvattuna on vain se osa paperilinjasta, jossa pinnoitus tapahtuu ja tässä tapauksessa myös testiaerosoli tuotetaan.



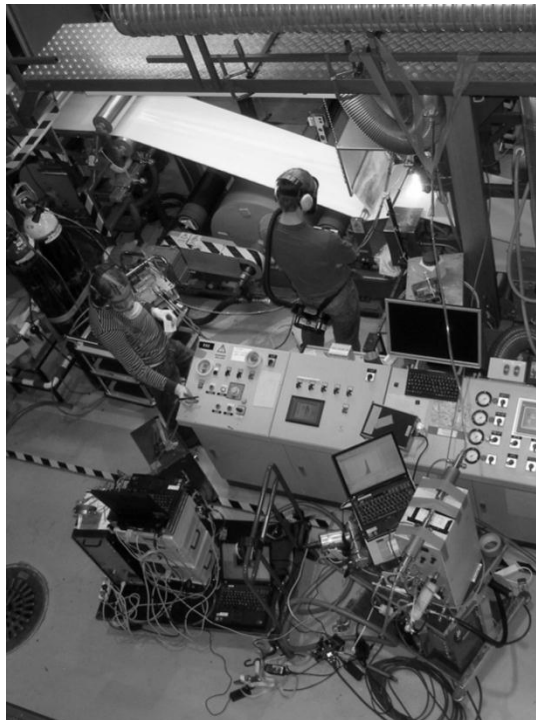
**Kuva 15.** Paperin pinnoitus, yksinkertaistettu kuva.

Paperin pinnoituksessa liekkiruiskun suutin on paperilinjan yllä ja osoittaa alaspäin, kohti pinnoitettavaa paperia. Pinnoitettaessa paperilinja on käynnissä, eli paperi liikkuu koko ajan, jolloin liekki ei polta paperia. Liekkiä sytytettäessä poltin ei ole paperin yläpuolella, vaan se siirretään paperilinjan ylle vasta kun pinnoitus voidaan aloittaa.

Paperia pinnoitettaessa työntekijä, joka käyttää liekkiä, on lähellä poltinta, sillä poltintelinettä liikutetaan ja liekki sytytetään käsin. Toinen työntekijä on mittapisteitä aloitettaessa ja lopetettaessa ohjauspöydän takana, parin metrin päässä pinnoitusprosessista, ohjaamassa paperilinjan toimintaa. Mahdolliset muut työntekijät ovat liekin käyttäjää kauempana pinnoituspaikasta, mutta voivat käydä myös melko lähellä pinnoitusprosessia, esimerkiksi merkitsemässä mittapisteen alun tai lopun paperilinjalle. Kaikki kyseisessä tilassa pinnoitusprosessin aikana työskentelevät työntekijät altistuvat jonkin verran tuotetulle aerosolille, riippuen siitä missä kukin työskentelee milloinkin ja millaisia hiukkasemissioita pinnoitusprosessin aikana tapahtuu. Tila on suuri teollisuushallimainen huone, jossa hiukkaset voivat mahdollisesti kulkeutua ilmavirtojen mukana ympäri hallia, kun hiukkasemissioita tapahtuu.

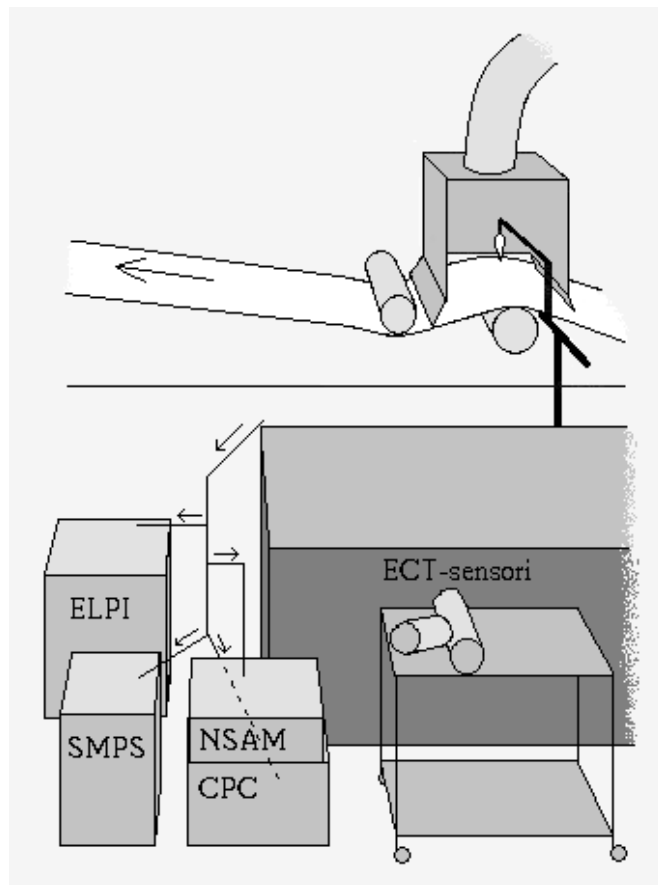
#### 4.3.2. Prosessista ulos tulevan aerosolin mittaaminen

NSAM:lla on mitattu paperin pinnoitusprosessista ulos tulevien aerosolihukkasten pinta-alapitoisuuksia aiemminkin. Silloisten mittausten mukaan taustapitoisuus kasvoi prosessin aikana. Vaikka huuva, jonka alla hiukkastuotto ja pinnoitus tapahtuvat, imee suuren osan hiukkasista, osa pääsee kuitenkin karkaamaan myös huoneilmaan. Pinnoitusprosessin aikaisia hiukkaspitoisuuksia huoneilmassa haluttiin selvittää lisää uusilla mittauksilla (kuva 16.).



**Kuva 16.** Mittauksia pilot-linjalla. Kuvassa 15. esitetty pinnoitus tapahtuu kuvan oikeassa yläkulmassa.

Testiaerosolia tuottaessa huoneilmaan tulevia hiukkasia mitattiin usealla eri mittalaitteella. Käytössä olivat SMPS, ELPI, CPC, NSAM ja ECT-sensori. Näistä neljä ensimmäistä ottivat näytteen samasta linjasta (kuva 17.). ECT-sensori sen sijaan mittasi testiaerosolia suoraan huoneilmasta, ilman näytelinjaa. Mittauspaikat pysyivät samoina koko mittauksen ajan. Vaikka halli on suuri, ja testiaerosoli pääsee mahdollisesti kulkeutumaan muuallekin halliin, mittaukset haluttiin tehdä yhdestä paikasta, jotta eri mittapisteiden tuloksia voidaan verrata keskenään. Kun tuotettavan testiaerosolin primäärihiukkasia on mitattu laboratorioissa, saadaan jo yhdestä paikasta pinnoitusprosessin läheisyydessä tehdyistä mittauksista tietoa, miten tuotettu testiaerosoli kehittyy kulkeutuaan prosessin ulkopuolelle.



**Kuva 17.** Laitejärjestely paperin pinnoitusprosessin emissiomittauksissa, yksinkertaistettu kuva.

Tygon-letkuista rakennetun näytelinjan (kuva 17.) sisäänmeno oli noin 170 cm päässä liekistä silloin, kun liekki oli pinnoitettavan paperin yllä. Näytelinjan sisäänmeno oli ohjauspöydän kulmalla, joten liekin käyttäjä seisoi näytteenoton ja liekin välissä aina, kun liekkiä käytettiin. ECT-sensori puolestaan oli noin 145 cm päässä liekistä, mittauskärryssä. Kaikki huoneilmaa mittaavat laitteet mittasivat jatkuvasti koko mittauksen ajan, lukuun ottamatta NSAM:a, jolta dataa ei ole mittauksen alusta asti. ELPI:n, CPC:n, NSAM:n ja ECT-sensorin aikaresoluutio oli yksi sekunti, ja SMPS:n aikaresoluutio oli 140 sekuntia.

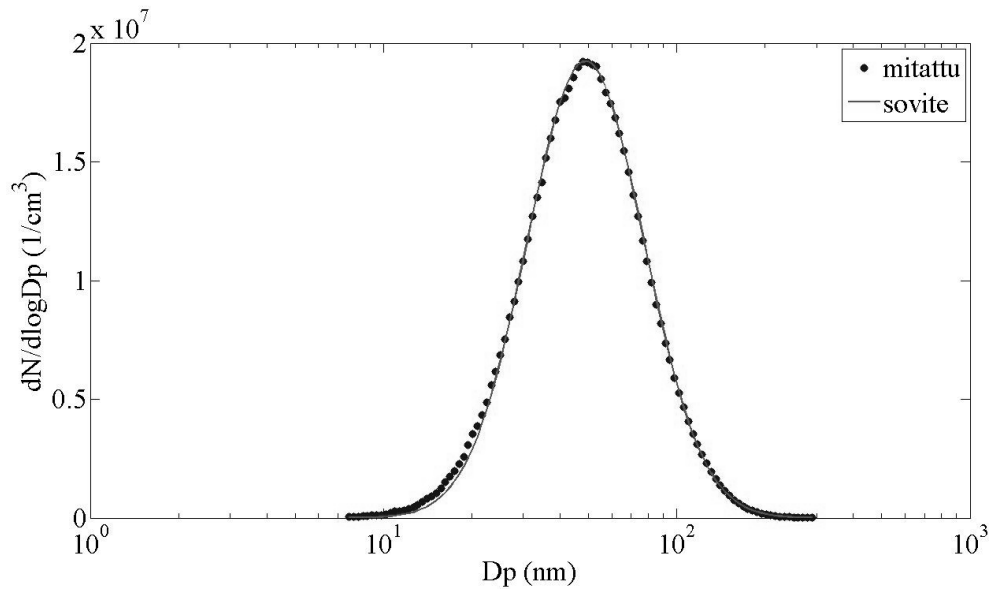
## 5. TULOKSET

Tuulitunnelin mittauskammiossa sekä paperilinjalla mitatut hiukkaset ovat suurimmaksi osaksi agglomeroituneita tai koaguloituneita. Nesteliekkiruiskulla tuotetut primäärihiukkasia lähellä olevat hiukkaset on mitattu erikseen laboratoriossa, primääriaerosolimitauksissa, jotta voidaan arvioida miten hiukkaset agglomeroituvat IGF:n tuulitunnelissa sekä paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion pilot-linjalla erilaisilla parametreilla tuotettuna, erilaisissa olosuhteissa.

Tuulitunneliin tuotetut hiukkaset voivat agglomeroitua enemmän tai vähemmän, riippuen tuulitunnelin virtausnopeuksista. Pienemmillä virtausnopeuksilla hiukkasten kulkeutuminen liekkiruiskulta mittalaitteille, mittauskammioon, kestää kauemmin, jolloin ne ehtivät agglomeroitua enemmän kuin suuremmilla virtausnopeuksilla. Suuremmilla virtauksilla laimennusilmaakin on enemmän, mikä myös hidastaa hiukkasten agglomeroitumista. Paperilinjalla huoneilman aerosolia mitattiin suhteellisen läheltä liekkiä, mutta vapaasta huoneilmasta suuressa teollisuushallin kaltaisessa tilassa, jossa hiukkaset kulkeutuvat vapaammin kuin tuulitunnelissa. Kyseisessä ympäristössä ei näin ollen myöskään ole säädeltävää laimennusilmavirtausta, joka säätelisi hiukkasten agglomeroitumista. Tilanteet olivat muun muassa tästä johtuen hyvinkin erilaiset tuulitunnelimitauksissa ja paperilinjalla tehdyissä mittauksissa.

Mittaustuloksia käsitellään eri tavoin eri mittauksiin liittyen. Kunkin mittauksen kohdalla katsotaan, mitkä tekijät vaikuttavat kyseisessä ympäristössä tuotettaviin hiukkasiin, ja pyritään tarkastelemaan, millä tavoin eri tekijöiden muuttuminen vaikuttaa lopputulokseen, mitattavaan aerosoliin.

Hiukkaskoko eri mittapisteissä on määritetty SMPS-mittausten perusteella. SMPS-datasta on jokaisesta mittauksesta eroteltu eri mittapisteitä vastaavat jakaumat, ja mittapisteistä on jätetty pois ne jakaumat, jotka erosivat muista saman mittapisteiden aikana mitatuista jakaumista huomattavasti. Näistä on tämän jälkeen laskettu keskiarvot, joiden mukaan on piirretty hiukkaskokojakaumat jokaiselle mittapisteelle erikseen. Saaduille käyriille on määritetty sovitus, lognormaali jakauma, silmämääräisesti lognormaalin jakauman tunnuslukujen sekä normituskertoimen avulla. Tällä menetelmällä suurimmalle osalle mittapisteistä saatiin määritettyä jakauman tunnusluvut, keskiarvo ja keskihajonta. Kuvassa 18. on esimerkki jakaumasovituksista SMPS-dataan yhdessä tuulitunnelimitausten mittapisteessä.



**Kuva 18.** Jakaumasovitus SMPS-dataan, mittapiste Ti5 (IFA TSI SMPS), prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>, tuulitunnelivirtaus 6 m/s 300 mm putkessa.

Suurimmassa osassa mittapisteitä keskihajonta oli välillä 1,5–1,65, primääriaerosolimittauksissa jopa pienempi. Kaikille mittapisteille ei sovitusta voinut tehdä. Joissakin mittapisteissä esimerkiksi hiukkaskoko oli niin pieni, ettei kokonaista jakaumaa saatu SMPS:llä näkyviin.

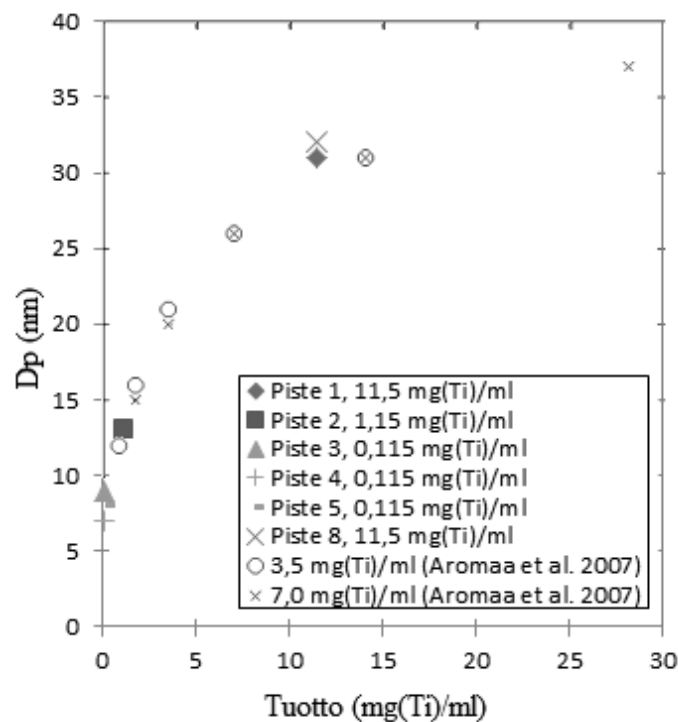
### 5.1. Primääriaerosoli laboratoriossa mitattuna

Primääriaerosolia mitattaessa mittapisteitä kertyi laboratoriomittauksissa yhteensä kahdeksan, joista kuusi on oleellisia tämän työn kannalta (taulukko 2.). Mittapisteet tuotettiin niillä liekkihiuksetuksen parametreilla, joita käytettiin myös tuulitunnelimittauksissa sekä paperin pinnoituksen emissiomittauksissa. Mittauksissa käytettiin kolmea eri prekursorin konsentraatiota. Lisäksi mittapisteiden välillä vaihdeltiin kaasuvirtauksia sekä prekursorin syöttönopeuksia.

**Taulukko 2.** Mittapisteet primääriaerosolimittauksissa.

Mittapiste	Prekursorin konsentraatio (mg(Ti)/ml)	Prekursorin syöttönopeus (ml/min)	Kaasuvirtaukset O2/H2 (l/min)	$D_p$ (nm) SMPS- mittauksista
piste 1	11,5	1	20/40	31
piste 2	1,15		15/30	13
piste 3	0,115			9
piste 4		7		
piste 5		8		
piste 8	11,5	1		32

Kuten taulukosta 2. nähdään, primäärihiukkasten koko vaihtelee käytetyillä liekki-ruiskutukseen liittyvillä parametreilla mittapisteiden välillä alle kymmenestä nanometristä reiluun kolmeenkymmeneen nanometriin. Eniten hiukkaskokoon vaikuttavan tekijän voidaan näiden mittapisteiden perusteella päätellä olevan prekursorin konsentraatio, syöttönopeuden ollessa vakio. Suuremmalla prekursorin konsentraatiolla saadaan suurempia hiukkasia. Sen sijaan prekursorin syöttönopeudella tai kaasuvirtauksen pienellä muutoksella ei näy olleen huomattavaa merkitystä tuotettujen hiukkasten kokoon. Prekursorin syöttönopeutta kuitenkin vaihdeltiin vain prekursorin konsentraation ollessa hyvin pieni, joten tuottonopeuden ( $\text{mg}(\text{Ti})/\text{min}$ ) vaihtelut eivät olleet suuria, mikä voi selittää sen, ettei tällöin nähty juurikaan muutoksia hiukkaskokoissa. Aromaan et al. (2007) mukaan nimenomaan tuottonopeus vaikuttaa hiukkaskokoon. Tämä vastaa primääriaerosolimittausten tuloksia, kun tarkastellaan tuotetun aerosolin hiukkaskokoa tuoton funktiona (kuva 19.). Kuvan 19. primääriaerosolimittausten mittapisteiden osalta tuoton määrittelee prekursorin konsentraatio, sillä näissä pisteissä prekursorin syöttönopeus oli vakio.



**Kuva 19.** Hiukkaskoko tuoton funktiona. Primäärihiukkasmittausten mittapisteiden vertailua Aromaan et al. (2007) tuloksiin.

Kuvan 19. mukaan primääriaerosolimittausten mittapisteet sopivat hyvin Aromaan et al. (2007) mittapisteiden kanssa samalle käyrälle, varsinkin kun otetaan huomioon, että osa näistä mittapisteistä on tuotettu hiukan eri kaasuvirtauksilla. Suurimmassa osassa primääriaerosolimittausten mittapisteistä (pisteet 2-8) käytetyt kaasuvirtaukset olivat pienemmät (15 l/min happea, 30 l/min vetyä) kuin kuvan 19. Aromaan et al. (2007) mit-



tapisteissa (20 l/min happea, 40 l/min vetyä), minkä vuoksi näissä primääriaerosolimitausten mittapisteissä hiukkaskoko voi olla hiukan suurempi (Aromaa et al. 2007) kuin mitä se olisi, jos tuotto olisi tehty samoilla kaasuvirtauksilla.

## **5.2. Testiaerosoli tuulitunnelissa**

Tuotettaessa hiukkasia tuulitunneliin tuulitunnelin virtausnopeus täytyy ottaa huomioon muiden, liekkiuiskutuksen parametrien lisäksi tulosten käsittelyssä. Kaikki testimittauksissa käytetyt parametrit on lueteltu tarkemmin kappaleessa 4.2.2. Testiaerosolin tuottaminen.

Käsiteltäviin tuloksiin kuuluvat SMPS:llä, ECT-sensorilla, ELPillä ja NSAM:lla mitatusta datasta saadut tulokset sekä TEM-näytteet. Eri laitteilla saatuja tuloksia on sekä käsitelty erikseen että vertailtu toisiinsa.

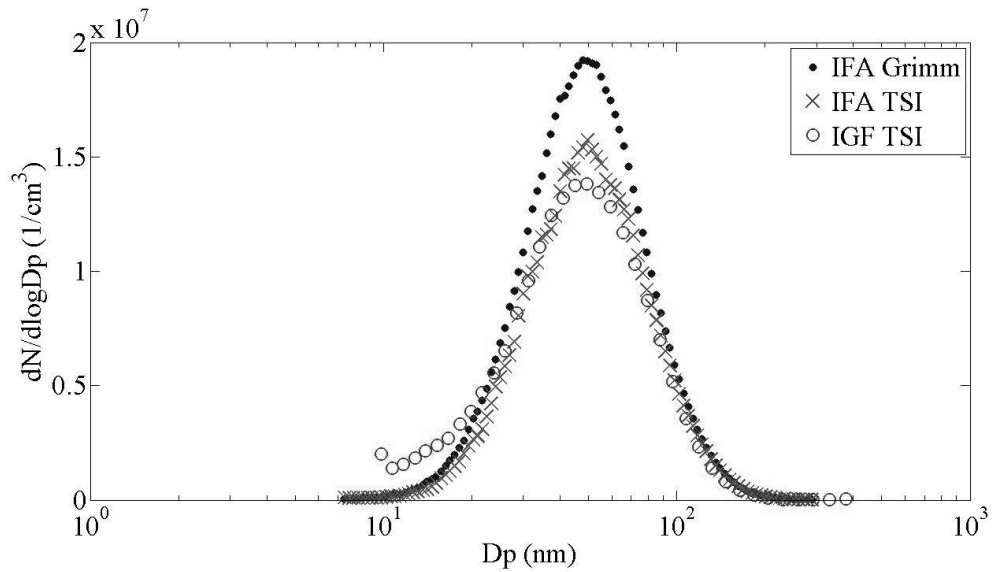
### **5.2.1. SMPS-mittaukset**

SMPS-mittauksista määritettiin muun muassa tuotettujen hiukkasten koko. Taulukossa 3. on esitetty kaikki tulostenkäsittelyn kannalta olennaiset SMPS:llä mitatut hiukkaskoot tuulitunnelimitausten mittapisteissä. Taulukkoon on merkitty mittapisteissä käytettyjen liekkiuiskutukseen liittyvien parametrien ja tuulitunnelivirtauksen lisäksi SMPS:llä mitatuista kokojakaumista määritellyt hiukkaskoot. Taulukossa on esitetty myös ne mittapistet, jotka toistettiin täydentävissä mittauksissa samoilla parametreilla kuin ensimmäisissä testimittauksissa. Nämä keskenään samoilla parametreilla tuotetut mittapistet on eroteltu toisistaan katkoviivoin. Hiukkaskoot kyseisissä mittapisteissä eivät eroa toisistaan kuin parilla nanometrillä.

**Taulukko 3. Mittapisteet tuulitunnelimittauksissa.**

Mp	Prekursorin konsentraatio (mg(Ti)/ml)	Syöttönopeus (ml/min)	Kaasun syöttö O2/H2 (l/min)	Tuulitunneli-virtaus (m/s), 300 mm putki	$D_p$ (nm) jakauma-sovituksista
Ti3	11.5	1	20/40	2	90
Ti4				4	63
Ti5				6	48
Ti6				8	40
Ti7				10	33
Ti17			15/30	2	85
Ti18	10			31	
Ti8	1.15			2	40
Ti20				2	38
Ti9				10	11
Ti19				10	13
Ti10	0.115			2	21
Ti21				2	19
Ti11				10	<10
Ti22				10	<10
Ti15		0.5		10	<10
Ti16		2		10	<10

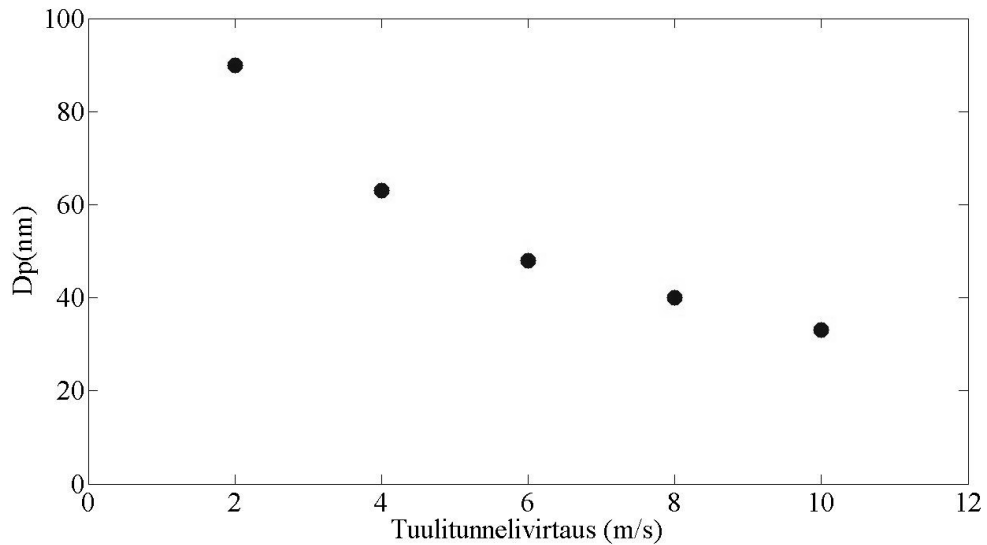
SMPS-mittausten tuloksia tarkasteltaessa tulee ottaa huomioon, että eri laiteyksilöt eivät välttämättä näytä aivan samanlaisia tuloksia samassa mittaustilanteessa. Kuvista 20. ja 22. nähdään, että eri SMPS:ien antamat tulokset lukumääräpitoisuuksista poikkeavat hieman toisistaan. Tämä vastaa Asbachin et al. (2009) tutkimustuloksia, joiden mukaan eri SMPS:ien mittaamat hiukkaskoot eivät juuri eroa toisistaan, mutta lukumääräpitoisuudet sen sijaan eroavat. Kyseisessä tutkimuksessa todetaan, että TSI:n kahden eri SMPS:n näyttämät lukumääräpitoisuudet saadaan vastaamaan toisiaan vain säätämällä laitteiden virtaukset erittäin huolellisesti samoiksi ennen mittauksia. Jos virtauksia ei ole säädetty etukäteen tarkasti, voivat poikkeamat kokonaislukumääräpitoisuuksissa olla  $\pm 20\%$  luokkaa. (Asbach et al. 2009.)



**Kuva 20.** SMPS-jakaumat, mittapiste Ti5, prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>, tuulitunnelivirtaus 6 m/s 300 mm putkessa.

Kuvassa 20. on esitetty kahden TSI:n SMPS:n lisäksi Grimmin SMPS:llä mitattu jakauma mittapisteestä Ti5. Vaikka lukumääräpitoisuudet eroavat toisistaan, hiukkaskoossa ei ole eroja. Tällä on merkitystä tulosten tarkastelun ja niiden mahdollisen myöhemmän käytäntöön soveltamisen kannalta, sillä tällöin tulee ottaa huomioon, että vaikka mittaukset toistaisi tässä työssä kuvatulla tavalla, eivät mitatut lukumääräpitoisuudet välttämättä olisi samoja kuin näissä mittauksissa. Tämä riippuu käytettävästä mittalaitteistosta sekä niiden säädöistä. Tämän työn tuloksista saadaan kuitenkin arvioitua lukumääräpitoisuuksien suuruusluokkaa, jos mittaukset toistettaisiin muutoin samalla tavalla.

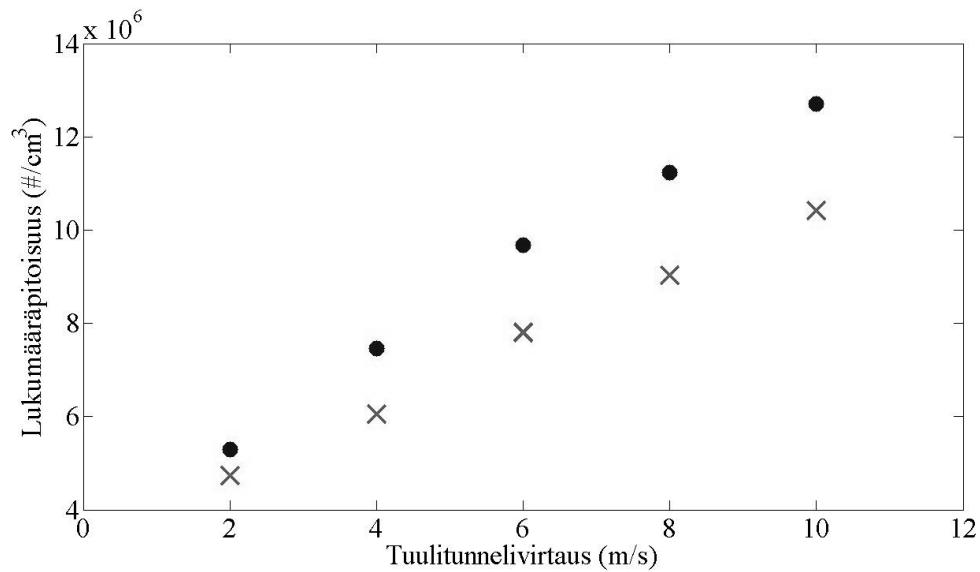
SMPS-mittausten tuloksista on haettu erilaista tietoa tuotetusta aerosolista. On tutkittu niin tuulitunnelivirtausten (kuva 21.) kuin prekursoriliuoksen konsentraation (kuva 25.) vaikutusta jakaumista määritettyyn hiukkaskokoon. Vastaavasti on tutkittu myös tuulitunnelivirtauksen (kuva 22.) ja prekursorin konsentraation (kuva 26.) yhteyttä mittaukskammiossa vallitsevaan lukumääräpitoisuuteen. Tulosten käsittelyssä käytetyt hiukkaskoot ovat kunkin mittapisteen keskiarvojakauman sovituksen avulla määritettyjä keskikohtia. Lukumääräpitoisuudet puolestaan ovat keskiarvoja SMPS-mittauksista saaduista kokonaislukumääräpitoisuuksista kunkin mittapisteen ajalta.



**Kuva 21.** Hiukkaskoko tuulitunnelivirtauksen funktiona, kun tuotettiin titaanidioksidia parametreilla: prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>. Mittapisteet Ti3-Ti7.

Tuulitunnelivirtauksen kasvattaminen pienentää kammiossa mitatun aerosolin hiukkaskokoa. Kuvan 21. mittapisteissä näkyy tuulitunnelivirtauksen vaikutus tuotettujen titaanidioksidihukkasten kokoon. Tällöin tuulitunnelivirtauksella 2 m/s on saatu suurimmat hiukkaset, joiden keskikoko on kahden TSI:n SMPS:n mukaan ollut 90 nm. Pienin hiukkaskoko on saatu suurimmalla käytetyllä tuulitunnelivirtauksella, joka oli 10 m/s. Tällöin hiukkaskoko on SMPS:illä mitattuna ollut 33 nm. Kuvaajasta nähdään, että hiukkaskoko pienenee sitä vähemmän, mitä suurempiin tuulitunnelinopeuksiin mennään, eli yhteys hiukkaskoon ja tuulitunnelinopeuden välillä ei ole lineaarinen.

Muutokset hiukkaskoossa tuulitunnelivirtauksen muuttuessa selittyvät suurelta osin laimennusilman määrällä. Liekin tuottamat primäärihiukkaset agglomeroituvat matkalla tuulitunnelin läpi sekoituskammioon. Mitä suurempi tuulitunnelivirtaus on, sen enemmän laimennusilmaa virtaa tunneliin (kuva 14.) laimentamaan tuotettua aerosolia. Näin hiukkaset eivät agglomeroidu yhtä paljon kuin pienemmillä laimennuksilla, joten kammiossa mitattavat agglomeraatit ovat pienempiä. Kuvissa 21. ja 22. esitettyjen mittapisteiden aikana liekkigeneraattorin käyttöön liittyvät parametrit ja hiukkastuotto tuulitunneliin pysyivät muuttumattomina, ja vain tuulitunnelivirtaus vaihteli. Agglomeraattien koko on voinut vaikuttaa myös niiden lukumäärään. Tilanteessa, jossa hiukkastuotto on vakio, agglomeraattien ollessa pienempiä niitä on enemmän kuin jos agglomeraatit olisivat suuria, joten lukumääräpitoisuus siis voi kasvaa hiukkaskoon pienentyessä, kun tuulitunnelivirtausta kasvatetaan (kuva 22.).

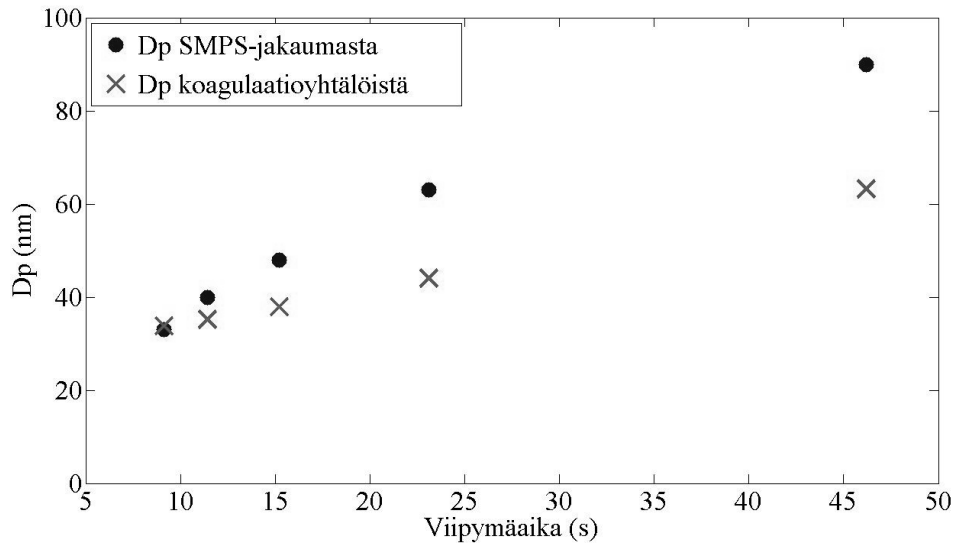


**Kuva 22.** Lukumääräpitoisuus tuulitunnelivirtauksen funktiona kahdella eri SMPS:llä mitattuna, kun tuotettiin titaanidioksidia parametreilla: prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>. Mittapisteet Ti3-Ti7.

Kuten hiukkaskoon ja tuulitunnelivirtauksen välinen suhde, myöskään lukumääräpitoisuuden ja tuulitunnelivirtauksen välinen suhde ei vaikuta tarkasteltujen mittapisteiden perusteella lineaariselta; mitä suurempi tuulitunnelivirtaus, sitä vähemmän lukumääräpitoisuus kammiossa kasvaa (kuva 22.). Tämä tulos on odotettu, kun tiedetään, että hiukkaskoko voi vaikuttaa lukumääräpitoisuuteen, kuten edellä on todettu. Tuulitunnelivirtaus kuitenkin vaikuttaa myös hiukkaspitoisuuteen lähtötilanteessa, vaikka hiukkastuotto kyseisissä mittapisteissä pysyykin vakiona, joten suoraan ei voida vetää johtopäätöksiä hiukkaskoon ja lukumääräpitoisuuden suhteesta tuulitunnelivirtauksen muuttuessa. Kuvassa 22. esitetyt lukumääräpitoisuudet on mitattu kahdella eri SMPS:llä, ja mittaustulosten ero johtuu laitekohtaisista asetuksista ja kalibroinneista. Tarkasteltavat mittapisteet ovat samat kuvissa 21. ja 22.

Laimennusilman määrän lisäksi hiukkasten viipymäaika tuulitunnelissa vaikuttaa niiden kokoon ja lukumääräpitoisuuteen. Hiukkasten koagulaatio on verrannollinen sekä lähtötilanteen lukumääräpitoisuuteen että aikaan. Seuraavassa kuvassa (kuva 23.) on esitetty mitatut hiukkaskoot samoista mittapisteistä kuin kuvissa 21. ja 22. sekä koagulaation teorian mukaiset, kaavojen (4) ja (6) mukaan lasketut hiukkaskoot viipymäajan funktiona. Laskennassa käytetyt geometrinen keskihajonta  $\sigma_g=1,6$ , ja geometrinen keskikoko  $CMD=D_{p,0}=31$  nm ovat peräisin primääriaerosolimittausten tuloksista (mittapiste 1), joita käydään läpi luvussa 5.2. Lukumääräpitoisuuden lähtöarvo lasketuissa pisteissä on saman primääriaerosolimittausten mittapisteen lukumääräpitoisuuden,  $N_{0,1}=1,234 \cdot 10^{13}$  #/cm<sup>3</sup> kerrannainen sen mukaan, minkä suuruinen tuulitunnelivirtaus missäkin kuvan 23. pisteessä on kyseessä. Lukumääräpitoisuuden kerroin on suurimman käytetyn virtauksen nopeuden (10 m/s) suhde kunkin mittapisteen tuulitunnelivirtauksen nopeuteen. Kerrointa käytetään siksi,

että pienemmillä tuulitunnelivirtauksilla tuotettujen hiukkasten lukumääräpitoisuus lähtötilanteessa on suurempi, laimennusilman määrän muutoksen vuoksi, vaikka tuotto pysyykin vakiona.



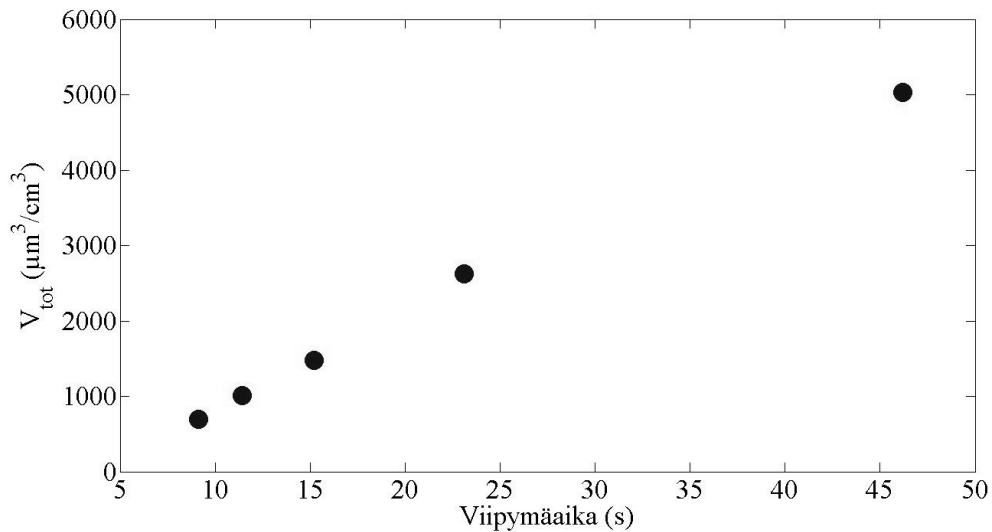
**Kuva 23.** Hiukkaskoko viipymäajan funktiona, mittapisteet Ti3-Ti7.

Polydisperssin aerosolin koagulaation teorian mukaan hiukkaskoko kasvaa huomattavasti vähemmän viipymäajan kasvaessa kuin tuulitunnelimittausten tuloksista on todettu (kuva 23.). Teorian mukaisissa laskuissa ei ole otettu huomioon aerosolin turbulenttia virtausta tuulitunnelissa. Turbulenttinen koagulaatio on sitä voimakkaampaa, mitä suurempi turbulenssi on. Hindsin (2001) mukaan kuitenkin turbulenttinen koagulaatio on huomion arvoista vain noin 1 µm suuremmilla hiukkasilla. Sen sijaan toinen seikka, jota laskennassa ei ole otettu huomioon, ja joka voi vaikuttaa hiukkasten koagulaatioon ja agglomeraatioon tässä tapauksessa, on hiukkastuoton jatkuvuus. Laskettu koagulaation aiheuttama hiukkaskoon muutos pätee tilanteessa, jossa hiukkasia ei poistu eikä tuoteta lisää tarkasteltavaan ympäristöön. Hiukkastuotto tuulitunneliin oli tässä tapauksessa jatkuvaa, ja hiukkasia myös poistui mittauskammioista virtauksen mukana. Myös hiukkasten muoto voi vaikuttaa eroihin mitatun ja laskennallisen hiukkaskoon välillä, jos mitatut, kasvaneet hiukkaset ovat monimutkaisia agglomeraatteja eivätkä pallomaisia hiukkasia.

Jos kuitenkin oletetaan hiukkasten olevan pallomaisia, voidaan SMPS-tuloksista laskea myös kammiossa mitatun aerosolin hiukkasten kokonaistilavuus (kuva 24.) kaavalla

$$V_{\text{tot}} = \int \frac{1}{6} \pi D_p^3 \frac{dN}{d \log D_p} d \log D_p. \quad (11)$$

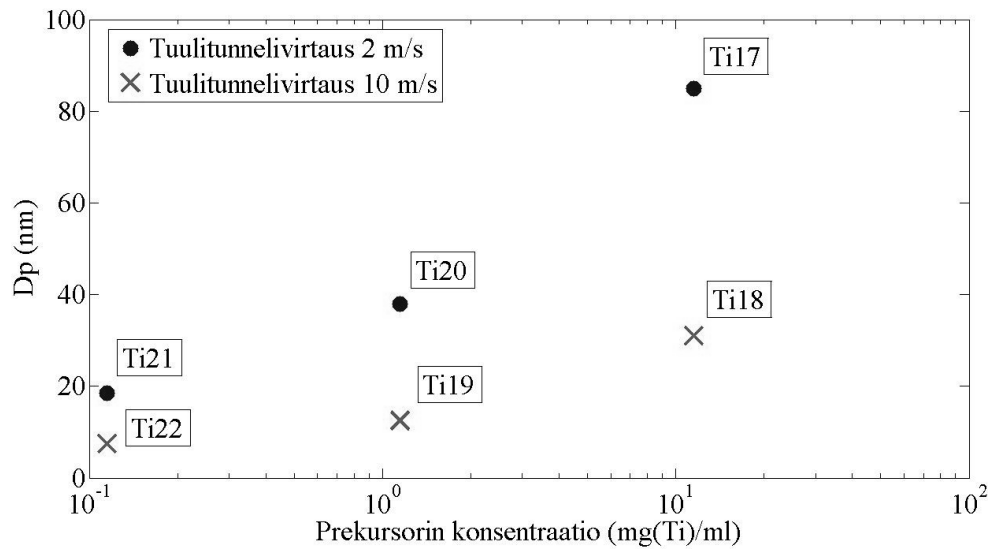
SMPS datasta laskettu kokonaistilavuus ei ole luotettava, sillä pienetkin mittausvirheet jakauman suurempien hiukkaskokojen alueella voivat vaikuttaa laskettuun kokonaistilavuuteen huomattavasti. Kokonaistilavuudesta voisi kuitenkin arvioida hiukkasten kokonaismassan pysyvyyttä edellä käsiteltyjen mittapisteiden välillä, jos oletetaan hiukkasten tiheys vakioksi, sillä massa on verrannollinen tilavuuteen.



**Kuva 24.** SMPS-tuloksista laskettu hiukkasten kokonaistilavuus viipymäajan funktiona, mittapisteet Ti3-Ti7. Prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>.

Kuvasta 24. nähdään, että pallomaisiksi oletettujen hiukkasten kokonaistilavuus kasvaa viipymän kasvaessa. Vaikka laskettu kokonaistilavuus ei ole kovin luotettava, voidaan tästä kuitenkin päätellä, kun oletetaan hiukkasten tiheys vakioksi, että myöskaan mitattujen hiukkasten kokonaismassa ei pysy vakiona, vaan sekin kasvaa jonkin verran viipymän kasvaessa ja tuulitunnelivirtauksen pienentyessä. Koska hiukkastuotto tuulitunneliin pysyi kyseisissä mittapisteissä vakiona, oli tuulitunneliin tuotettujen hiukkasten kokonaismassa oletettavasti vakio. Kuitenkin laimennusilman määrä sekä mittauskammion poistovirtaus, eli tuulitunnelivirtaus, muuttuivat, jolloin pienemmällä virtauksella tuotetut hiukkaset pakkautuivat tiiviimmin tunneliin ja agglomeroituivat enemmän, kun taas suurilla virtauksilla ne kulkeutuivat nopeammin eteenpäin ja sekoittuivat suurempaan määrään laimennusilmaa. Mittalaitteiden näytevirtaus on vakio, joten tarkastellussa tilavuudessa hiukkasten ja laimennusilman määrän suhde vaihteli tuulitunnelivirtauksen mukaan. Tällöin mitattujen aerosolihiuksien kokonaismassa ei pysy vakiona, koska tuotetuista hiukkasista mitataan pienempi osa suurempien tuulitunnelivirtausten aikana.

Tarkastellaan seuraavaksi yhdellä TSI:n SMPS:llä täydentävissä mittauksissa saatuja mittaustuloksia hiukkaskoon sekä lukumääräpitoisuuden suhteesta prekursorin konsentraatioon. Kuvaan 25. on otettu tarkasteltavaksi mittapisteitä kahdella eri tuulitunnelivirtauksella, jolloin myös tästä kuvasta nähdään tuulitunnelivirtauksen vaikutus hiukkaskokoon. Kuvassa 26. sen sijaan on tarkastelussa mittapisteitä vain yhdellä tuulitunnelivirtauksella.

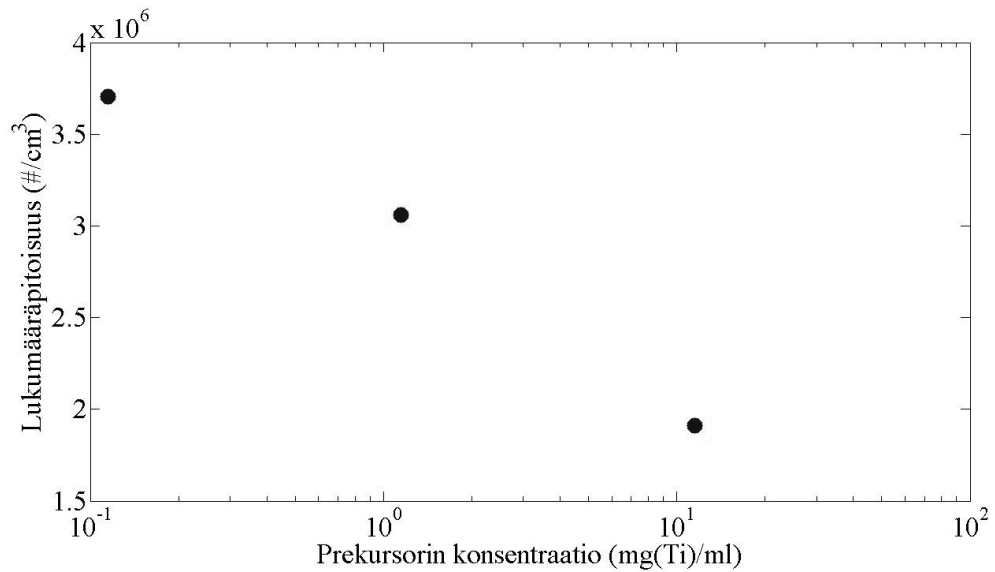


**Kuva 25.** Titaanidioksidin hiukkaskoko (IFA TSI SMPS) prekursorin konsentraation funktiona kahdella eri tuulitunnelivirtauksella, syöttönopeuden ollessa 1 ml/min ja kaasunsyöttöjen ollessa 15 l/min O<sub>2</sub>, 30 l/min H<sub>2</sub>. Tuulitunnelivirtaukset on mitattu haluaisijaltaan 300 mm putkesta. Mittapisteet Ti17-Ti22.

Kuvassa 25. esitetyt mittapisteet on mitattu SMPS:llä, johon vaihdettiin kolmen mittapisteen (Ti17-Ti19) jälkeen nano-DMA (mittapisteet Ti20-Ti22). Tulokset näistä voidaan kuitenkin esittää samassa kuvaajassa, sillä vaihdos ei vaikuta hiukkaskokoon, kuten edellä on todettu. Eri SMPS:ien näyttämät lukumääräpitoisuudet eroavat toisistaan, mutta hiukkaskoko ei.

Prekursorin konsentraation kasvattaminen kasvattaa kuvan 25. mukaan hiukkaskokoja. Molemmilla tarkastelluilla tuulitunnelivirtauksilla prekursorin konsentraation kymmenkertaistaminen suunnilleen kaksinkertaisti hiukkaskoon. Näin ollen hiukkaskoon ja prekursorin konsentraation suhde ei ole lineaarinen, vaan hiukkaskoko kasvaa sitä vähemmän mitä suurempi prekursorin konsentraatio on. Kuvan 25. sekä kuvan 21. avulla voidaan arvioida halutun hiukkaskoon saavuttamiseksi tarvittava prekursorin konsentraatio sekä tuulitunnelivirtaus, kun haluttu hiukkaskoko valitaan kuvan 25. pisteiden muodostaman alueen sisältä.





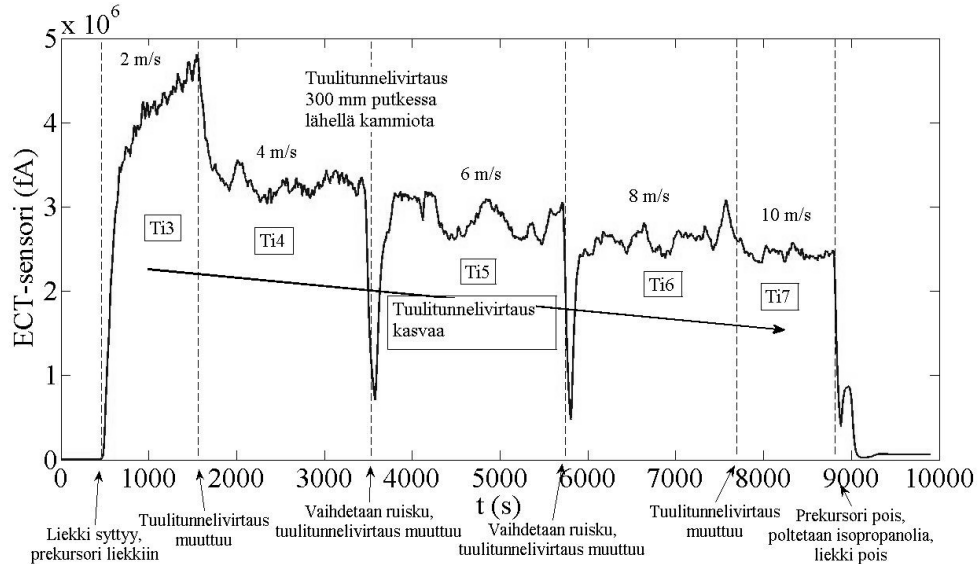
**Kuva 26.** Titaanidioksidihiuksien lukumääräpitoisuus (CIOP-PIB TSI SMPS) prekursorin konsentraation funktiona tuulitunnelivirtauksella 2 m/s 300 mm putkessa, syöttönopeuden ollessa 1 ml/min ja kaasunsyöttöjen ollessa 15 l/min O<sub>2</sub>, 30 l/min H<sub>2</sub>. Mittapistet Ti17, Ti20 ja Ti 21.

Pienellä tuulitunnelivirtauksella prekursorin konsentraation kasvattaminen on pienentänyt hiukkasten lukumääräpitoisuutta kammiossa. Suurella tuulitunnelivirtauksella tehdyistä mittauksista ei saatu vastaavaa kuvaajaa, joten tästä ei suoraan nähdä tuulitunnelivirtauksen vaikutusta lukumääräpitoisuuteen. Kuvan 22. perusteella kuitenkin tiedetään, että lukumääräpitoisuus kasvaa tuulitunnelivirtausta kasvatettaessa, joten näiden kuvaajien (kuvat 22. ja 26.) avulla voidaan koettaa arvioida sitä prekursorin konsentraatiota ja tuulitunnelivirtausta, joilla voidaan saavuttaa haluttu lukumääräpitoisuus. Mitatut lukumääräpitoisuudet ovat kuitenkin laitekohtaisia, kuten edellä on todettu, ja kyseisissä kuvissa esitetyt tulokset on saatu eri laitteilla tehdyistä mittauksista, joten suoraan ei näistäkään kuvaajista voi päätellä minkä suuruinen pitoisuus valituilla parametreilla saadaan tuotettua. Näistä kuvaajista nähdään kuitenkin se, mihin suuntaan pitoisuus muuttuu, kun kyseisiä tekijöitä, prekursorin konsentraatiota ja tuulitunnelivirtausta muutetaan.

### 5.2.2. ECT-sensori -mittaukset

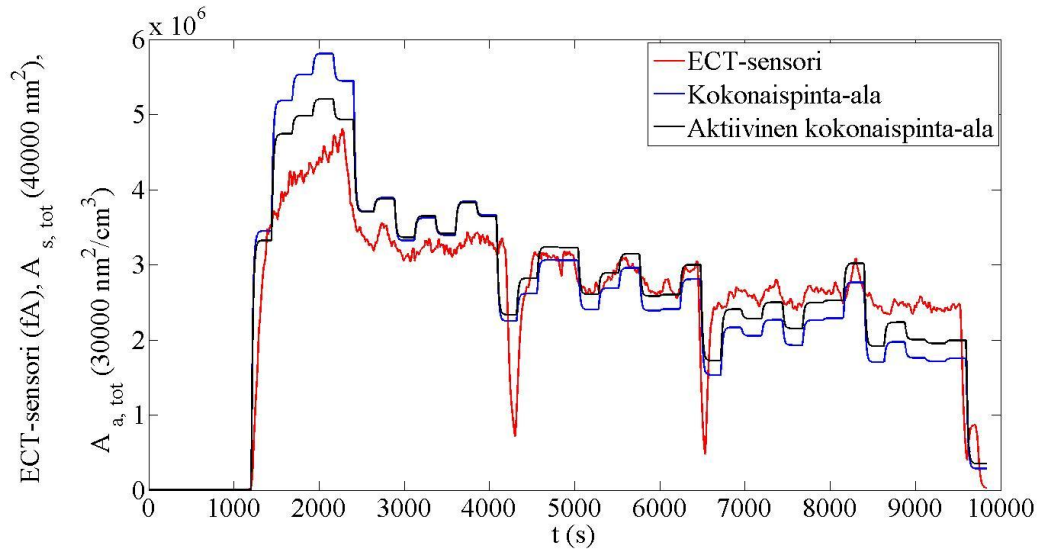
Tuulitunnelikammiossa aerosolia mitattiin myös ECT-sensorin prototyypillä. Kyseinen laite ei mittaa suoraan hiukkaspitoisuutta, vaan mittaustuloksena saadaan virtasignaali, joka on verrannollinen mitattavien hiukkasten pinta-alaan. Lisäksi hiukkaskoko vaikuttaa ECT-sensorin vasteeseen, sillä hiukkasten varaustehokkuus on erilainen erikokoisilla hiukkasilla. Tässä tulosten käsittelyssä tarkastellaan ECT-sensorin mitaaman virtasignaalin muutoksia tuulitunnelivirtauksen muuttuessa sekä verrataan sitä SMPS-tuloksista laskettuihin suureisiin.

Kuvassa 27. on esitetty ECT-sensorilla mitattu virtasignaali viiden mittapisteen (Ti3-Ti7) ajalta. Näiden mittapisteiden välillä tuulitunnelivirtausta muutettiin, ja muut parametrit pidettiin vakioina. Mittapisteet ovat samat kuin kuvissa 21., 22. ja 24. kappaleessa 5.2.1. Hiukkastuotto tuulitunneliin on tasaista, mutta esimerkiksi pyörteet ilma-  
virrassa voivat vaikuttaa mitattuun virtasignaaliin jonkin verran.



**Kuva 27.** ECT-sensorin mitaama virta ajan funktiona, suodatettuna, kun tuotettiin titaaniidioksidia parametreilla: prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min, kaasun syöttö 20 l/min O<sub>2</sub>, 40 l/min H<sub>2</sub>. Mittapisteet Ti3-Ti7.

Kuvasta 27. havaitaan, että ECT-sensorin mitaama virta pienenee tuulitunnelivirtauksen kasvaessa. Hiukkasten lukumääräpitoisuus kasvoi SMPS-mittausten mukaan tuulitunnelivirtauksen kasvaessa, joten ECT-sensorin mitaama virta ei kerro lukumääräpitoisuuksien muutoksista, vaan muuttuu päinvastaiseen suuntaan. Sen sijaan ECT-sensorin mittaustulokset vastaavat SMPS-mittaustuloksista laskettuja pinta-alapitoisuuden ja aktiivisen pinta-alan vaihteluita (kuva 28.). Aerosolin kokonaispinta-alapitoisuus laskee tuulitunnelivirtauksen kasvaessa, kun lukumääräpitoisuus kasvaa ja hiukkaskoko pienenee. Tarkasteltavat mittapisteet ovat samat kuvissa 27.–31.



**Kuva 28.** ECT-sensorin virta ja SMPS:llä mitatuista lukumääräpitoisuuksista laskettu hiukkasten kokonaispinta-ala sekä aktiivinen kokonaispinta-ala, suodatettu. Mittapisteet Ti3-Ti7.

kuvassa 28. on esitetty sekä ECT-sensorin virta että SMPS:llä mitatuista lukumääräpitoisuuksista pallomaisille hiukkasille laskettu kokonaispinta-ala sekä aktiivinen kokonaispinta-ala. Hiukkasten kokonaispinta-ala  $A_{s, tot}$  on laskettu kaavalla

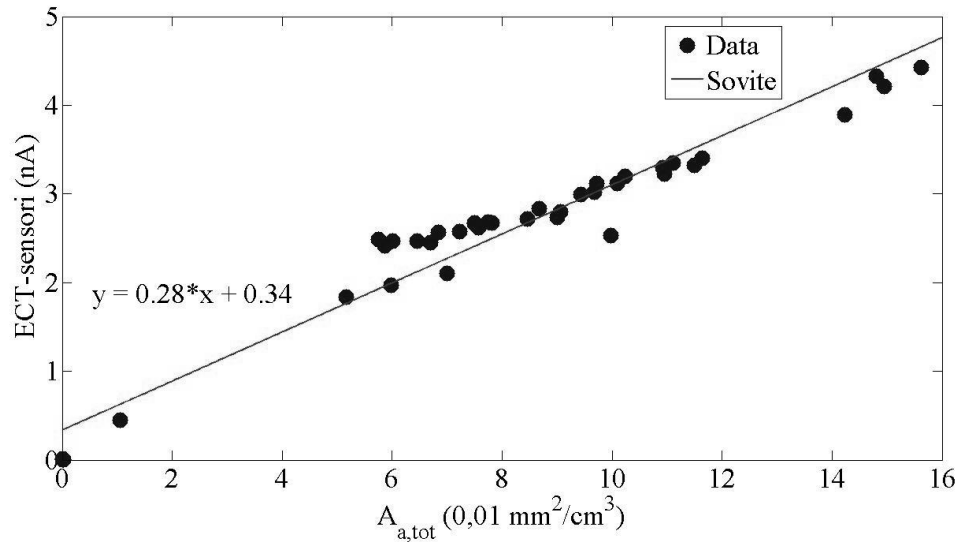
$$A_{s, tot} = C_n \int \pi D_p^2 \frac{dN}{d \log D_p} d \log D_p, \quad (12)$$

missä  $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$  on laaduton kerroin, jolla laskettu kokonaispinta-ala on sovitettu mahdollisimman hyvin ECT-sensorilla mitattuun virtaan. Laskettu kokonaispinta-ala ja mitattu virta eivät vastaa täysin toisiaan, mutta ovat samansuuntaisia. Hiukan paremmin ECT-sensorin virran kuvaajaan sopii kuitenkin SMPS-tulosten perusteella laskettu hiukkasten aktiivinen kokonaispinta-ala  $A_{a, tot}$ , joka on laskettu SMPS:llä mitatuista kokojakaumista seuraavalla kaavalla:

$$A_{a, tot} = C_n \int \frac{dN}{d \log D_p} d \log D_p A_a, \quad (13)$$

missä  $C_1 = 3,333 \cdot 10^{-5}$  ja  $A_a$  on kaavan (7) mukainen hiukkasen aktiivinen pinta-ala.

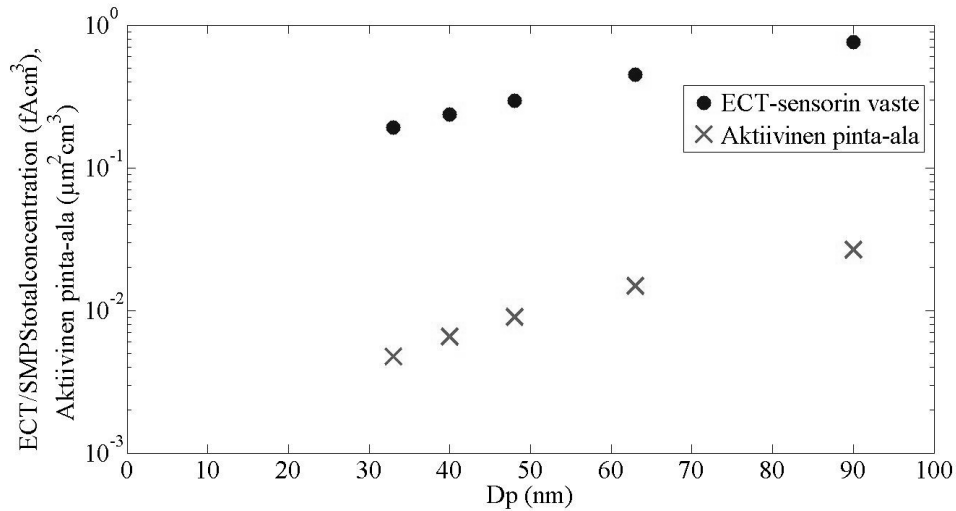
Kuvassa 29. on esitetty ECT-sensorilla mitattu virta SMPS-tuloksista lasketun aktiivisen kokonaispinta-alan, kaava (13) kertoimella  $C_2 = 1$ , funktiona. ECT-sensorilla mitattua virrasta on laskettu keskiarvo siltä aikaväliltä, jolta kukin vastaava SMPS-jakauma on mitattu.



**Kuva 29.** ECT-sensorin virta SMPS-datasta lasketun aktiivisen kokonaispinta-alan funktiona, mittapisteet Ti3-Ti7.

Laskennallinen aktiivinen kokonaispinta-ala korreloi melko hyvin ECT-sensorilla mitatun virran kanssa (kuva 29.). ECT-sensorin vastetta aktiivisen kokonaispinta-alan funktiona kuvaava sovite on suora, jonka kulmakerroin on 0,28. Tätä yhteyttä ECT-sensorin vasteen ja aktiivisen kokonaispinta-alan välillä voitaisiin käyttää hyödyksi tulostenkäsittelyssä, jos näin haluttaisiin. Tässä tarkastelussa kuitenkin keskitytään ECT-sensorin virtasignaalin käsittelyyn ja vertailuun muiden laitteiden vasteiden kanssa.

ECT-sensorin vaste kasvaa hiukkaskoon kasvaessa, sillä varaustehokkuus kasvaa hiukkaskoon kasvaessa. (Rostedt et al. 2009). Seuraavassa kuvassa (kuva 30.) on esitetty sekä ECT-sensorin vaste että SMPS-tuloksista kaavalla (13) ja kertoimella  $C_2=1$  laskettu hiukkasten aktiivinen pinta-ala hiukkaskoon funktiona, molemmat SMPS:llä mitatulla kokonaislukumääräpitoisuudella normeerattuna. SMPS:llä mitatusta kokonaislukumääräpitoisuudesta ja lasketusta aktiivisesta kokonaispinta-alasta on otettu normeerausta varten mittapisteiden keskiarvot samoilta aikaväleiltä kuin ECT-sensorilla mitatusta virrasta.



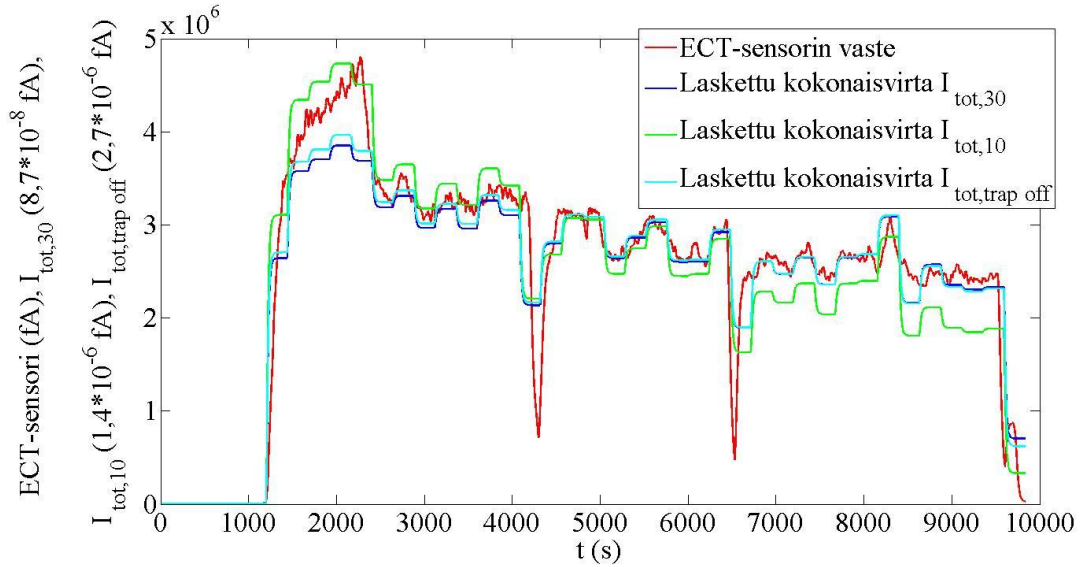
**Kuva 30.** ECT-sensorin vaste sekä SMPS-tuloksista laskettu aktiivinen pinta-ala, SMPS:llä mitatulla kokonaislukumääräpitoisuudella normeerattuna, hiukkaskoon funktiona. Mittapistet Ti3-Ti7.

SMPS:llä mitatulla kokonaislukumääräpitoisuudella normeerattu ECT-sensorin vaste ei näiden mittapisteiden perusteella ole lineaarinen suhteessa mitattavien hiukkasten kokoon. Myöskään normeerattu aktiivinen pinta-ala ei ole lineaarinen hiukkaskoon suhteeseen.

ECT-sensorin mittaamaan virtaan voidaan verrata myös SMPS:llä mitatuista lukumääräpitoisuuksista lasketun kokonaispinta-alan lisäksi niistä laskettua kokonaisvirtaa. Kuvassa 31. esitetyt kokonaisvirrat on laskettu kolmella eri ELPI:n varaustehokkuudella. Varaustehokkuuksina on käytetty ELPI:n varaustehokkuuksia sen vuoksi, että ELPI:ssä ja ECT-sensorissa on samantyyppiset varaajat. Kuvasta 31. nähdään, että lasketut kokonaisvirrat vastaavat ECT-sensorilla mitattua virtaa melko hyvin. Kokonaisvirta  $I_{tot}$  on laskettu SMPS-tuloksista kaavalla

$$I_{tot} = C_n \int P_n e Q \frac{dN}{d \log D_p} d \log D_p, \quad (14)$$

missä  $P_n$  on varaustehokkuus,  $e$  on alkeisvaraus ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $Q=200$  l/min ( $0,0033$  m³/s) on tilavuusvirta ECT-sensorin läpi, ja  $C$  on kerroin, jolla laskettu kokonaisvirta sovitetaan vastaamaan ECT-sensorilla mitattua virtaa.



**Kuva 31.** ECT-sensorin mitaama virta ja SMPS:llä mitatuista lukumääräpitoisuuksista 30 l ELPI:n, 10 l ELPI:n sekä ELPI:n trap off -varaustehokkuudella lasketut kokonaisvirrat, suodatettuna, mittapisteet Ti3-Ti7.

Kuvan 31. kokonaisvirta  $I_{\text{tot}, 30}$  on laskettu 30 l ELPI:n varaustehokkuudella (Dekati)

$$Pn_{30} = \begin{cases} 3,0924D_p^{1,3915}, & \text{if } D_p < 0,0135 \mu\text{m} \\ 2,0000D_p^{1,2902}, & \text{if } 0,0135 \mu\text{m} < D_p < 10\mu\text{m} \end{cases} \quad (15)$$

Tällä varaustehokkuudella laskettu kokonaisvirta saadaan vastaamaan ECT-sensorilla mitattua virtaa hyvin kertoimella  $C_3 = 11,5 \cdot 10^{21}$ .

10 l ELPI:n varaustehokkuudella laskettuna ja vakiokertoimella kerrottuna SMPS-tuloksista laskettu kokonaisvirta  $I_{\text{tot}, 10}$  ei vastaa ECT-sensorilla mitattua virtaa aivan niin hyvin kuin 30 l ELPI:n varaustehokkuudella laskettu kokonaisvirta, mutta on lähellä sitä. 10 l ELPI:n varaustehokkuus on (Marjamäki et al. 2000)

$$Pn_{10} = \begin{cases} 174,15D_p^{1,9087}, & \text{if } D_p < 0,095 \mu\text{m} \\ 50,507D_p^{1,3805}, & \text{if } 0,095 \mu\text{m} < D_p < 1,8 \mu\text{m} \\ 79,732D_p^{0,5909}, & \text{if } 1,8 \mu\text{m} < D_p \end{cases} \quad (16)$$

Kaavalla (14) ja varaustehokkuudella (16) laskettu kokonaisvirta  $I_{\text{tot}, 10}$  on sovitettu vastaamaan ECT-sensorilla mitattua virtaa kertoimella  $C_4 = 0,7 \cdot 10^{21}$ . Tämä kokonaisvirta on hiukan suurempi kuin ECT-sensorin mitaama virta tarkasteltavan aikajakson alussa, kun taas aikajakson lopussa ECT-sensorin mitaama virta on hieman laskettua kokonaisvirtaa suurempi (kuva 31.).

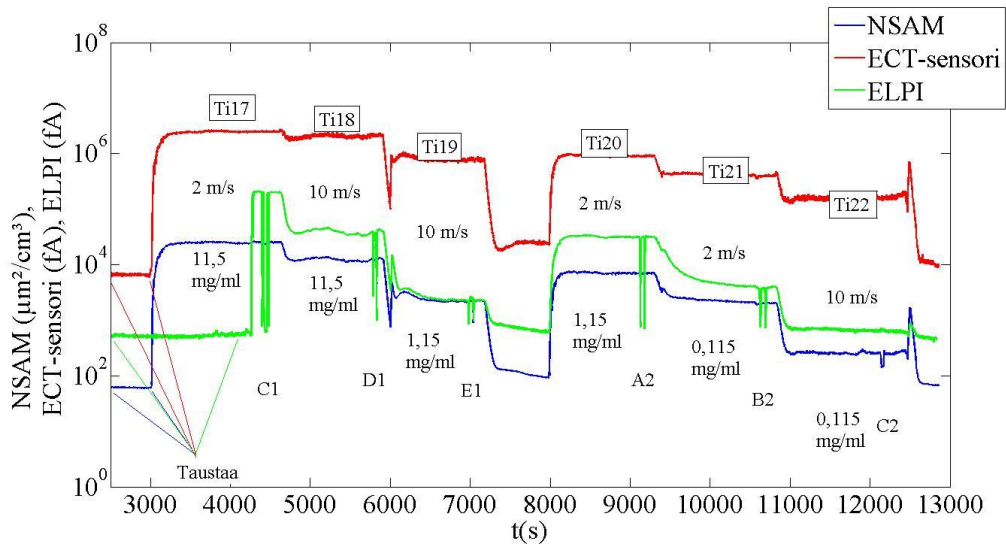
ELPI:n trap off -varaustehokkuudella laskettu kokonaisvirta puolestaan saadaan vakiokertoimen avulla sovitettua ECT-sensorin mitaamaan virtaan hyvin. ELPI:n trap off -varaustehokkuus on (Marjamäki et al. 2002)

$$P_{n_{\text{trap off}}} \begin{cases} 222,49 D_p^{1,637}, & D_p < 0,023 \mu\text{m} \\ 68,12 D_p^{1,32}, & D_p > 0,023 \mu\text{m} \end{cases} \quad (17)$$

Kuvassa 31. esitetty kokonaisvirta  $I_{\text{tot, trap off}}$  on laskettu tällä varaustehokkuudella, kaavalla (14). Näin laskettu kokonaisvirta saadaan sovitettua ECT-sensorilla mitattuun virtaan kertoimella  $C_5 = 0,37 \cdot 10^{21}$ .

### 5.2.3. ELPI- ja NSAM-mittaukset sekä mikroskooppinäytteet

Täydentävissä mittauksissa käytössä oli ELPI, jossa oli suodatinaste sekä lisäaste lisäämässä resoluutiota pienimmillä hiukkasilla. Lisäksi mittauksissa oli ensimmäisistä testimittauksista poiketen mukana NSAM, jolla mitattiin tuotetusta aerosolista keuhkojen alveolaarialueelle depositeutuvia pinta-alapitoisuuksia prekursorin konsentraatiota ja tuulitunnelivirtauksia vaihdeltaessa. NSAM:n ja ELPI:n mittaustulokset vastaavat ECT-sensorilla saatuja tuloksia (kuva 32.).

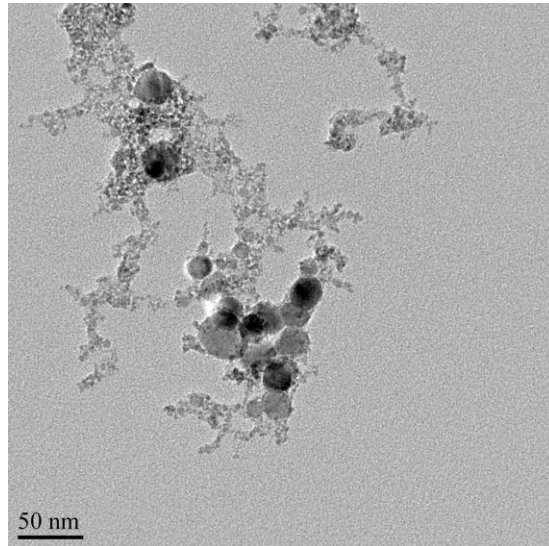


**Kuva 32.** NSAM:n, ECT-sensorin ja ELPI:n vasteet, mittapisteet Ti17-Ti22. Jokaisesta mittapistestä otettu TEM-näytteet on merkitty kuvaan kirjaimella ja numerolla.

Kuvan 32. tulokset kertovat samaa kuin edellä esitetyt tulokset ECT- ja SMPS-mittauksista. ECT-sensorin ja ELPI:n virta sekä NSAM:lla mitattu pinta-alapitoisuus ovat suurempia pienemmällä tuulitunnelivirtauksilla. Mitatut virrat sekä pinta-alapitoisuus pienenevät myös prekursorikonsentraation pienentyessä, toisin kuin SMPS:llä mitattu lukumääräpitoisuus (kuva 26.).

ELPI:n virrassa näkyy piikki alaspäin jokaisen mittapisteen loppupuolella (kuva 32.). Nämä johtuvat siitä, että jokaisesta mittapistestä otettiin tällöin TEM-näytteet ELPI:n näyttelinjasta. NSAM otti näytteen linjasta, joka oli osittain samaa linjaa ELPI:n linjan kanssa, joten näytteenotosta aiheutuvat muutokset ELPI:n näyttelinjassa voivat näkyä hieman myös NSAM:n vasteessa. ECT-sensoriin tällä ei ollut vaikutusta, sillä ECT-sensori oli kammiossa sisällä, eikä samassa näyttelinjassa muiden laitteiden kanssa.

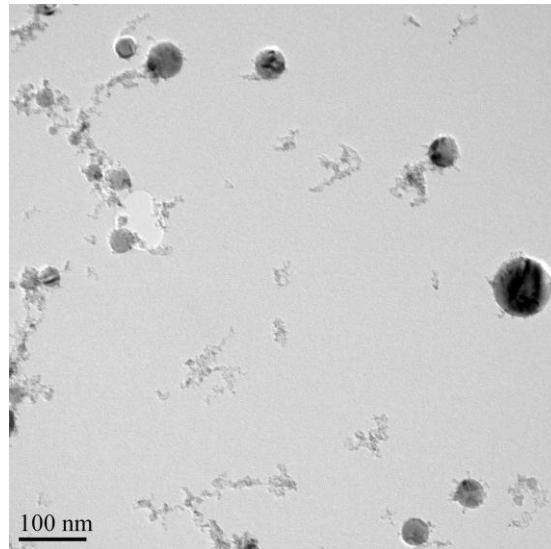
Kaikista kuudesta ensimmäisiä testimittauksia täydentävästä mittapistestä otettiin TEM-näytteet. Näytteet otettiin mittausrinasta juuri ennen ELPI:n sisäänmenoa. Näin mikroskooppinäytteet edustavat varmasti mitattua aerosolia. Kuvat 33. ja 34. ovat esimerkkejä näytteistä otetuista mikroskooppikuvista.



**Kuva 33.** TEM-näyte C1, mittapiste Ti17.

Mittapisteen Ti17 näytteestä otetussa kuvassa (kuva 33.) näkyy titaanidioksidihiukkaryypäs, agglomeraatti. Lisäksi kuvassa on muita, todennäköisesti ulkoilman hiukkasia, jotka näkyvät huomattavasti pienempien hiukkasten monimuotoisina rykelminä. Näiden muiden hiukkasten rykelmiin on myös tarttunut muutama yksittäinen, pyöreä titaanidioksidihiukkanen. Kuvassa näkyvä titaanidioksidiagglomeraatti on suunnilleen sen kokoinen kuin SMPS-mittausten perusteella voitiin odottaa. Kyseisen mittapisteen hiukkasten keskikoko oli SMPS-datan jakaumasovituksen mukaan 85 nm. Primäärihiukkaset, joista agglomeraatti on muodostunut, ovat parinkymmenen nanometrin luokkaa, mikä taas sopii laboratoriossa tehtyjen primääriaerosolimittausten tuloksiin (taulukko 5.), joiden mukaan primäärihiukkasten keskikoko olisi näillä liekkiruiskutuksen parametreilla noin 32 nm. Ulkoilman hiukkaset ovat joutuneet näytteeseen siksi, että tuulitunneliin virtaava ilma on huoneilmaa, jossa luonnollisesti on ulkoilman hiukkasia, jotka pääsevät huoneilmaan kulkeutuen muualta rakennuksesta sekä rakennuksen ulkopuolelta.





**Kuva 34.** TEM-näyte D1, mittapiste Ti18.

Toisin kuin mittapisteen Ti17 hiukkaset, mittapisteen Ti18 hiukkaset eivät näytä mikroskooppinäytteen perusteella (kuva 34.) olevan agglomeroituneita. Kuvassa 34. näkyy yksittäisiä, pyöreitä titaanidioksidihiukkasia. Niiden koko sopii myös SMPS-mittausten tuloksiin, joiden mukaan mittapisteen Ti18 hiukkasten keskikoko on noin 31 nm. Tämä sopii myös havaintoon, että suurimmilla tuulitunnelivirtauksilla tuulitunneliin tuotetut hiukkaset eivät juuri agglomeroidu, vaan pysyvät primäärihiukkasina, sillä primääriaerosolimittauksissa tässä mittapisteessä käytetyillä liekkiruiskutuksen parametreilla mitatut hiukkaskoot ovat myös tätä luokkaa (taulukko 5.).

Myös muista ensimmäisiä testimittauksia täydentävistä mittapisteistä otettiin TEM-näytteet. Näissä näytteissä oletettujen ulkoilman hiukkasten määrä vaihtelee suuresti. Myös titaanidioksidihiukkasia näkyy eri määrä eri näytteissä. Osassa mittapisteistä titaanidioksidin hiukkaskoko pitäisi SMPS-mittausten perusteella olla niin pieni, ettei niitä välttämättä erota ulkoilman hiukkasten joukosta, varsinkin, jos ulkoilman hiukkasia on näytteessä hyvin paljon.

### 5.3. Hiukkasemissio pinnoitusprosessista

TTY:n paperinjalostus- ja pakkaustekniikan laboratorion pilot-linjalla tehdyistä mittauksista saadut tulokset ovat hiukkaskoon kehityksen kannalta samansuuntaisia kuin tuulitunnelimittauksissa, kun verrataan hiukkaskokoja laboratoriossa tehtyihin primääriaerosolimittauksiin. Tuotetut hiukkaset agglomeroituvat myös tässä ympäristössä matkalla liekiltä mittalaitteille. Erojakin toki on, koska mittaustilanteet olivat hyvin erilaiset.

Seuraavassa taulukossa (Taulukko 4 4.) on esitetty tausta-aerosolin mittauksista saadut tulokset hiukkaskoon osalta sekä niistä mittapisteistä, jotka vastasivat primääriaerosolimittausten mittapisteitä, että niistä muista mittapisteistä, joista on saatu tehtyä jakaumasovitukset SMPS-dataan. Mittapisteet 4-10 ovat tavallisesti paperin pinnoitus-

kokeissa käytettäviä mittapisteitä, ja mittapisteet 11–16 taas vastaavat aiemmin esiteltyjä primääriaerosolimittauksen mittapisteitä.

**Taulukko 4.** *Mittapisteet emissiomittauksista paperin pinnoitusprosessin yhteydessä.*

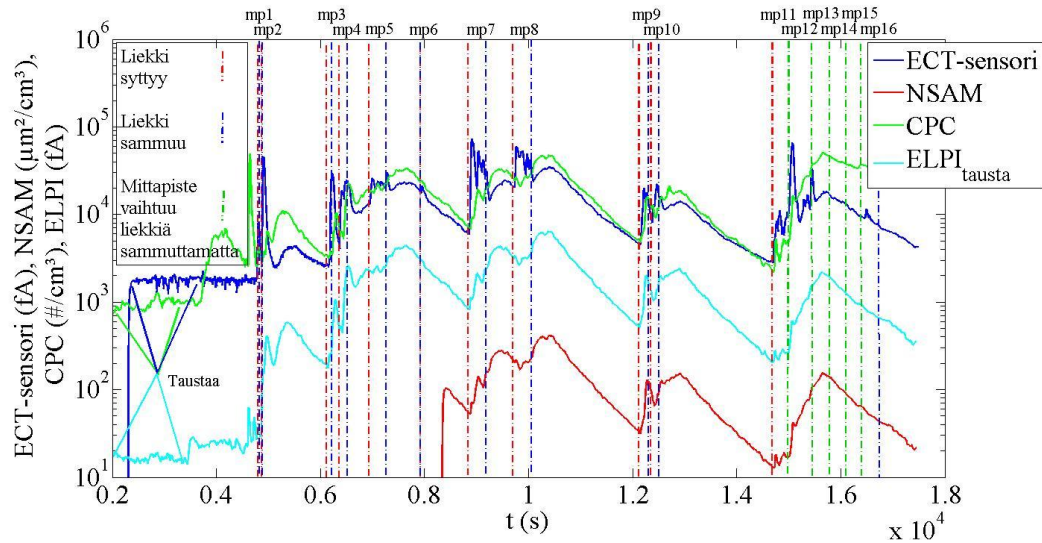
Mittapiste	Prekursorin konsentraatio (mg(Ti)/ml)	Prekursorin syöttönopeus (ml/min)	Kaasuvirtaukset O2/H2 (l/min)	Polttimen etäisyys paperista (cm)	paperin nopeus (m/min)	$D_p$ (nm), SMPS-mittauksista
4	50	32	15/50	15	50	110
5		12		6		100
7				18		100
8				100		
9				32		115
10		110				
11	11,5	1	15/30	15	20	-
12	1,15		20/40			48
13			15/30			50
14	0,115					50
15		0,5				47
16		2				-

Vaikka kaikista taulukossa 4. esitetyistä, primääriaerosolimittauksia vastaavista mittapisteistä (11–16) ei saatu selvitettyä tausta-aerosolin hiukkaskokoa, näyttää se onnistuneiden mittapisteiden perusteella melko tasaiselta mittapisteiden kesken. Kyseisissä mittapisteissä tausta-aerosolin hiukkaskoko on noin 50 nm. Näistä mittapisteistä kahdesta (mittapisteet 11 ja 16) ei saanut tehtyä kunnollisia jakaumasovituksia, mutta niistäkin toisessa hiukkaskoko vaikutti yhtä suurelta kuin niissä mittapisteissä, joihin sovitukset onnistuivat. Prekursorin konsentraatiolla tai kaasuvirtausten pienillä muutoksilla ei näin näytä olleen juurikaan vaikutusta mitatun aerosolin hiukkaskokoon. Sen sijaan, kun verrataan mittapisteitä 11–16 mittapisteisiin 4–10, jotka tuotettiin normaalisti paperin pinnoituskokeissa käytettävillä parametreilla, on hiukkasten kokoero huomattava.

Tavallisia pinnoituskokeita vastaavissa mittapisteissä hiukkaskoko on 100–115 nm. Näissä mittapisteissä hiukkaskoon vaihteluun mittapisteiden välillä on taulukon perusteella vaikuttanut eniten prekursorin syöttönopeus, tai tuotto, sillä prekursorin konsentraatio pysyi näissä mittapisteissä vakiona. Syöttönopeuden vaikutus näkyy hiukkaskoon lievänä pienenemisenä syöttönopeutta huomattavasti pienennettäessä. Polttimen etäisyydellä paperista ei sen sijaan näy olleen merkitystä mitattuun hiukkaskokoon.

Verrattaessa tavallisia pinnoituskokeiden mittapisteitä primääriaerosolimittauksia vastaaviin mittapisteisiin, ei voida tarkkaan sanoa, mikä selkeän hiukkaskokoeron aiheuttaa. Tämä johtuu siitä, että vaihdettaessa tavallisista pinnoituskokeiden mittapisteistä primääriaerosolimittauksia vastaaviin mittapisteisiin, muutettiin huomattavasti useampaa prosessiparametria kerralla. Prekursorin syöttönopeutta pienennettiin, samoin kuin paperin nopeutta ja prekursoriliuoksen konsentraatiota. Lisäksi kaasuvirtausten suhdetta muutettiin huomattavasti.

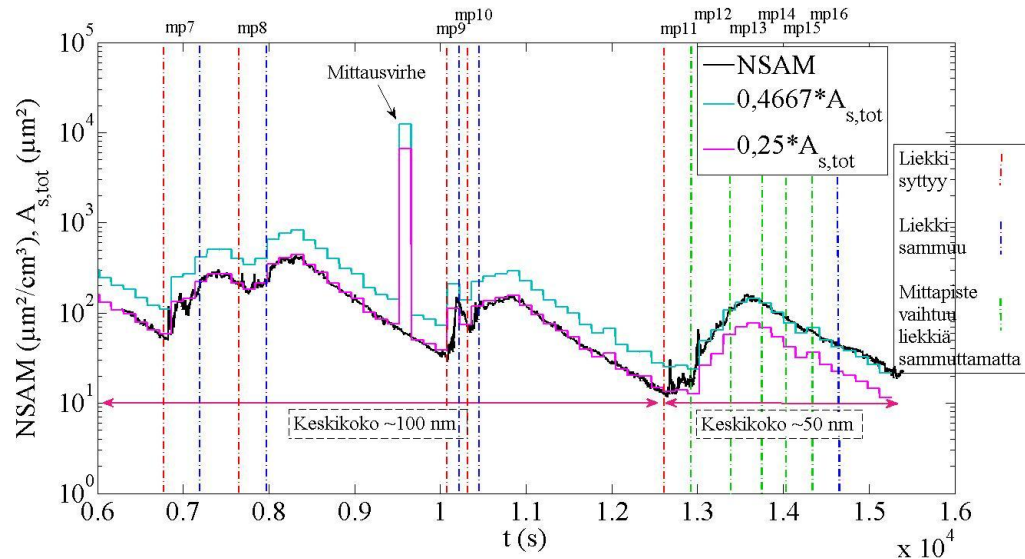
Seuraavaan kuvaan (kuva 35.) on koottu ECT-sensorin, NSAM:n, CPC:n ja ELPI:n kuvaajat tausta-aerosolista koko emissiomittausten ajalta. NSAM-data kuitenkin alkaa vasta mittapisteen 6 jälkeen, kun muilta laitteilta dataa on kaikista mittapisteistä.



**Kuva 35.** ECT-sensori, NSAM, CPC ja ELPI, huoneilma.

Kaikkien huoneilmaa mitanneiden mittalaitteiden kuvaajissa (kuva 35.) näkyy lähes jokaisen mittapisteen kohdalla piikki. Vain mittapisteiden 14 ja 15 kohdalla ei piikkejä näy. Välittömästi mittapisteen alkamisen jälkeen näkyvä piikki laskee, kun mittapiste loppuu, mutta taustapitoisuus nousee vielä tämän jälkeenkin. Taustapitoisuus kasvaa mittapisteiden vaikutuksesta, kun mittapisteiden välissä ei ole suuria taukoja. Pidempien taukojen aikana pitoisuus ehtii laskea enemmän, ja riittävän pitkän ajan kuluttua päästään takaisin normaaliin taustapitoisuuteen. Taustapitoisuuden normaalit tasot on merkitty kolmen mittalaitteen osalta kuvaajaan. NSAM:n normaali taustataso puolestaan laboratoriomittauksissa on noin  $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ . Näissä mittauksissa NSAM:n taustatasoa kyseisessä ympäristössä ei nähdä kuvasta 35., sillä NSAM –dataa ei ole mittausten alusta alkaen, ajalta jolloin muut laitteet mittasivat taustapitoisuutta. Pinnoitusprosessin huuvaratkaisua ollaan suunnittelemassa uudelleen, jotta prosessin hiukkasemissioiden aiheuttamia huoneilman hiukkaspitoisuuksia saadaan laskettua.

NSAM:lla mitattuja pinta-alapitoisuuksia voidaan verrata SMPS-tuloksista laskettuihin kokonaispinta-aloihin (kuva 36.). Kokonaispinta-alat on laskettu SMPS:llä mitatuista jakaumista kaavalla (12).



**Kuva 36.** NSAM:lla mitattu pinta-alapitoisuus ja SMPS-tuloksista laskettu pinta-alapitoisuus huoneilmassa, mittapisteet mp7-mp16.

Kun kaavan (12) covituskerroin on  $C_6=0,25$ , laskettu kokonaispinta-ala vastaa hyvin NSAM:lla mitattua pinta-alapitoisuutta sillä alueella, jolla huoneilman aerosolin hiukkaset ovat kooltaan noin 100 nm, kuten kuvasta 36. nähdään. Sen sijaan niiden mittapisteiden alueella, joissa hiukkasten keskikoko huoneilmassa oli noin 50 nm, näin laskettu kokonaispinta-ala on pienempi kuin NSAM:n näyttämä pinta-alapitoisuus. Tällä pienemmällä hiukkaskokoalueella SMPS-tuloksista laskettu kokonaispinta-ala saadaan vastaamaan NSAM:lla mitattua pinta-alapitoisuutta kertoimella  $C_7=0,4667$ , joka on kyseisen NSAM:n ohjelmistossa alveolaaridepositiota mitattaessa käytettävän kalibraatiokertoimen lukuarvo.

#### 5.4. Testiaerosolin vertailua erilaisissa olosuhteissa

Liekkigeneraattorilla tuotettujen primäärihiukkasten voidaan olettaa olevan suunnilleen samankokoisia eri ympäristöissäkin tuotettuina, kun liekkiruiskutuksen parametrit ovat samat. Liekkigeneraattorin käyttöympäristö ja erilaiset järjestelyt vaikuttavat hiukkastuoton jälkeen primäärihiukkasten kehittymiseen agglomeraatiolla, esimerkiksi laimennusilmasta johtuen. Tämän vuoksi eri olosuhteissa tuotettuja hiukkasia voidaan verrata keskenään lähinnä agglomeraation arvioimiseksi, eli sen tutkimiseksi, miten tuotettu aerosoli kehittyy hiukkasten muodostumisen jälkeen.

Seuraavaan taulukkoon (taulukko 5.) on koottu mittapisteitä kaikista edellä esitellyistä mittaustilanteista. Taulukosta nähdään mitkä mittapisteet eri tilanteissa vastaavat toisiaan, ja kuinka hiukkaskoko vaihtelee eri mittaussympäristöissä. Taulukosta 5. on jätetty pois joitakin tuotettuja mittapisteistä erinäisistä syistä. Osa pois jätetyistä mittapisteistä on samoja (taulukko 3.) kuin taulukossa 5. jo olevat mittapisteet, osalla taas ei ole muuten merkitystä tämän vertailun kannalta. Taulukosta 5. löytyvät vain tämän vertailun kannalta olennaiset mittapisteet.

**Taulukko 5.** Mittapisteet primääriaerosolimittauksissa, tuulitunnelimittauksissa ja paperinpinnoituksen emissiomittauksissa. Pinnoitustilanteessa polttimeen etäisyys paperista oli 15 cm ja paperin nopeus 20 m/min.

			Primääriaerosoli- mittaukset		Tuulitunneli- mittaukset			Emissio- mittaukset		
Prekursorin konsentraatio (mg(Ti)/ml)	Syöttö- nopeus (ml/ min)	Kaasun syöttö O2/H2 (l/min)	Mp	$D_p$ (nm) jakauma- sovituk- sista	Mp	Tuuli- tunneli- virtaus (m/s), 300 mm putki	$D_p$ (nm) jakauma- sovituk- sista	Mp	$D_p$ (nm) jakauma- sovituk- sista	
11.5	1	20/40	piste 1	31	Ti3	2	90	12	48	
					Ti4	4	63			
					Ti5	6	48			
					Ti6	8	40			
					Ti7	10	33			
1.15		15/30	piste 8	32	Ti17	2	85	11	-	
					Ti18	10	31			
			piste 2	13	Ti8	2	40	13	50	
					Ti9	10	11			
0.115			0.5	piste 3	9	Ti10	2	21	14	50
						Ti11	10	<10		
	piste 4			7	Ti15	10	<10	15	47	
	2			piste 5	8	Ti16	10	<10	16	-

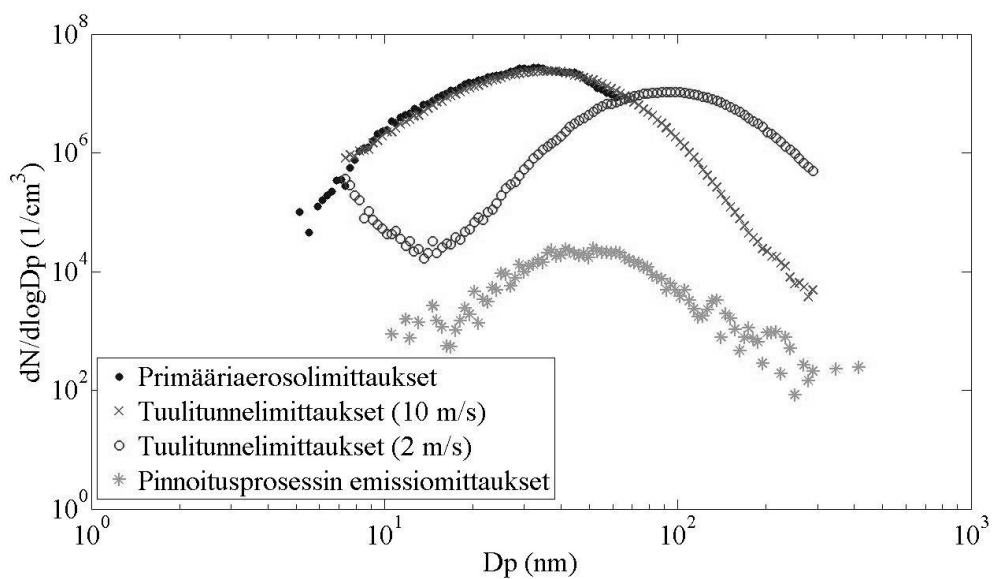
Hiukkaskoot ovat selvästi erilaiset eri mittaustilanteissa (taulukko 5.) sen lisäksi, että ne vaihtelevat prosessiparametrien mukaan mittapisteittäin. Pinnoitusprosessista emittoituneet hiukkaset ovat huoneilmassa suurin piirtein samankokoisia kaikissa taulukon 5. mittapisteissä, kun taas primäärihiukkasten koko vaihtelee prekursorin konsentraation mukaan. Tuulitunnelimittapisteissä taas nähdään suurimmat hiukkaskoon vaihtelut sen mukaan, mikä on prekursorin konsentraatio ja kuinka suuri virtaus tuulitunnelissa kunakin mittapisteen aikana on ollut.

Kuten taulukosta 5. nähdään, TTY:n aerosolifysiikan laboratoriossa mitatut hiukkaskoot titaanidioksidille osuvat hyvin IGF:n tuulitunneliin tuotetun aerosolin hiukkaskokoihin suurimmilla tuulitunnelivirtauksilla. Laboratoriomittauksista saadut hiukkaskoot ovat jokaiselle titaanidioksidin mittapisteelle samaa luokkaa kuin vastaavan mittapisteen hiukkaset tuulitunnelimittauksissa, tuulitunnelivirtauksella 10 m/s. Tämä johtuu siitä, että suurilla tuulitunnelivirtauksilla hiukkaset eivät ehdi agglomeroitua tuulitunnelissa niin paljon kuin pienemmillä virtauksilla, ja laimennusilmaa on enemmän, mikä myös hidastaa agglomeraatiota. Agglomeroituminen näkyi tuulitunnelimittauksissa pienempien tuulitunnelivirtausten aiheuttamana hiukkaskoon huomattavana kasvuna.

Vaikka sekä tuulitunnelimittauksissa että primääriaerosolimittauksissa mitatut hiukkaskoot vaihtelevat suurestikin, paperin pinnoitusprosessin emissiomittauksissa hiukkaskoon vaihtelut eivät näy samalla tavalla. Primäärihiukkasten koko vaihtelee taulukon

5. mittapisteissä alle kymmenestä reiluun 30 nanometriin, mutta emissiomittausten tausta-aerosolin hiukkaskoko pysyy noin 50 nanometrissä, eli tausta-aerosolin hiukkaset ovat tuotettuja primäärihiukkasia isompia. Hiukkaset ovat agglomeroituneet matkalla paperin pinnoituksesta mittalaitteille, joiden sisäänmeno oli noin 170 cm päässä polttimesta. Pinnoitusprosessin emissiomittauksissa hiukkaskoon muutos nähtiin vain näiden primääriaerosolimittauksia vastaavien mittapisteiden sekä normaalisti pinnoituskokeissa käytettävien mittapisteiden välillä.

Seuraavaan kuvaan (kuva 37.) on valittu toisiaan liekkiruiskutuksen parametrien suhteen vastaavat mittapisteet sekä tuulitunnelimittauksista, primääriaerosolimittauksista että emissiomittauksista pinnoitusprosessin yhteydessä. Näin nähdään tarkemmin hiukkaskoon sekä pitoisuuden vaihtelu eri mittaustilanteissa.



**Kuva 37.** Testiaerosoli eri tilanteissa toisiaan vastaavilla parametreilla, kaasuvirtaukset O2: 20 l/min, H2: 40 l/min, prekursorin konsentraatio 11,5 mg(Ti)/ml, syöttönopeus 1 ml/min. Mittapiste 1 primääriaerosolimittauksista, pisteet Ti3 ja Ti7 tuulitunnelimittauksista, ja piste 12 pinnoitusprosessin emissiomittauksista.

Kuten jo aiemmin on todettu, tuulitunnelimittauksista suurimmilla tuulitunnelinopeuksilla saadut tulokset vastaavat laboratoriossa tehtyjä primääriaerosolimittauksia hiukkaskokoa tarkasteltaessa (kuva 37.). Sen sijaan tuulitunnelimittaukset pienemmillä tuulitunnelinopeuksilla sekä emissiomittaukset pinnoitusprosessin yhteydessä antavat aivan erilaisia tuloksia primääriaerosolimittauksiin sekä toisiinsa verrattuna. Odotetusti emissiomittauksissa hiukkaspitoisuus on ollut alhaisempi kuin muissa mittauksissa, sillä tällöin mittaukset on suoritettu vapaasta huoneilmasta suuressa teollisuushallin kaltaisessa tilassa, ja osa tuotetuista hiukkasista on tarttunut paperin pintaan pinnoitusprosessissa, sekä osa ympäristöön vapautuvista hiukkasista on kulkeutunut poistohuuvaan. Mitattuihin lukumääräpitoisuuksiin vaikuttaa myös se, että tuulitunnelimittauksissa on käytetty eri SMPS:ää kuin molemmissa TTY:illä suoritetuissa mittauksissa, ja eri SMPS:t voivat näyttää eri pitoisuuksia samaakin aerosolia mitattaessa. Hiukkaskoko on myös emis-

siomittauksissa suurempi kuin primääriaerosolimittauksissa agglomeraation vuoksi. Suurimmat hiukkaskoot kyseisellä hiukkastuotolla on kuitenkin saatu tuulitunnelimittauksissa pienillä tuulitunnelivirtauksilla. Tässä tilanteessa puolestaan hiukkaset ovat kulkuneet mittalaitteille huoneilman sijaan kiinteäseinäisessä tuulitunnelissa, laimennusilmaa on ollut vähemmän kuin suuremmilla virtauksilla, ja hiukkasilla on ollut aikaa agglomeroitua pienemmän virtausnopeuden ansiosta.

## 6. YHTEENVETO

Aerosolin tuottaminen tässä työssä rakennetulla kannettavalla liekki-generaattorilla on yksinkertainen tapa tuottaa nanohiukkasia monenlaisiin käyttötarkoituksiin erilaisissa ympäristöissä. Laboratoriossa tuotetusta testiaerosolista mitattiin primääriaerosolin hiukkasten koko eri liekkiruiskutusparametreilla, jotta voidaan arvioida hiukkasten agglomeroitumista muissa ympäristöissä. Tuulitunnelimittauksissa aerosoli toimi testiaerosolina erilaisille mittalaitteille, joilla haluttiin mitata yhtäaikaan samaa tunnettua aerosolia kontrolloiduissa olosuhteissa sekä testata liekki-generaattorin soveltuvuutta testiaerosolin tuottamiseen kyseisessä ympäristössä. Paperin pinnoitukseen tuotettu aerosoli taas toimi tässä työssä käsiteltyissä mittauksissa testiaerosolina sille, kuinka paljon hiukkasia pinnoitusprosessista vapautuu huoneilmaan. Eri ympäristöissä, liekki-generaattorin ja muiden prosessitekijöiden erilaisilla asetuksilla tuotettujen hiukkasten koko vaihteli 7–115 nanometrin välillä.

Primääriaerosolimittaukset toimivat pohjana vertailuosuudelle, jossa verrattiin keskenään erilaisissa ympäristöissä tuotettujen ja mitattujen aerosolien hiukkaskokoja. Kovertailun avulla saatiin tietoa aerosolin kehittymisestä kyseisissä ympäristöissä hiukkastuoton jälkeen. Käsiteltyjen primääriaerosolimittausten tuloksia voidaan käyttää sellaisenaan vertailukohtana muissakin mittauksissa, joissa hiukkasia tuotetaan samoilla liekkiruiskutuksen parametreilla. Jos taas mittauksissa käytetään parametreja, joita tässä työssä ei ole käytetty, voidaan vastaavat primäärihiukkaset mitata tässä työssä kuvatulla tavalla. Tällöin primäärihiukkaskokoja voidaan verrata tämän työn primääriaerosolimittauksissa saatuihin hiukkaskokoihin.

Tämän työn tulosten perusteella voidaan arvioida millä liekkiruiskutuksen parametreilla saadaan tuotettua haluttu pitoisuus ja hiukkaskoko tuottaessa titaanidioksidia tässä työssä kuvattuun tuulitunneliin tai sen kaltaiseen tilaan. Tulokset antavat myös rajat sille, minkä kokoisia hiukkasia ja millaisia pitoisuuksia kyseisellä mittausjärjestelyllä voidaan tuottaa. Tuotetut hiukkaspitoisuudet ovat melko korkeita, ja jos laitetestauksessa halutaan käyttää alhaisempia pitoisuuksia, täytyy järjestelyä muuttaa jollakin tavalla. Tällöin täytyy myös tehdä uudet testimittaukset, jotta osataan määrittää oikeat liekkiruiskutuksen parametrit, joilla saadaan tuotettua halutunlaista aerosolia.

Paperin pinnoitusprosessin emissiomittauksista saatua tietoa voidaan käyttää arvioitaessa pinnoitusta tekevien työntekijöiden altistumista nanohiukkasille. Jotta saataisiin selville pinnoitusprosessin yhteydessä käytettävän huuven tehokkuus nanohiukkasten poistamisessa työntekijöiden hengitysilmaasta, täytyisi tehdä lisämittauksia. Huuvaan menevien hiukkasten mittaamisessa täytyy ottaa huomioon huuven suuri virtaus. Virtausnopeus tulee mitata ennen mittausten tekemistä, ja rakentaa mittaussysteemi sen



mukaan, kuinka suuri virtausnopeus näytteenottoputkeen on saatava, jotta näytteenotto saataisiin isokineettiseksi. Pelkkä mittalaitteiden näyteilman imu ei riitä luomaan tarpeeksi suurta virtausta näytteenottoputkeen, jotta saatu näyte olisi edustava.

Liekkiruiskulla tuotettu aerosoli käyttäytyy tässä työssä käsiteltyjen mittaustulosten perusteella hyvinkin eri tavalla erilaisissa ympäristöissä. Tämän vuoksi näitä tuloksia ei voida sellaisenaan soveltaa muihin ympäristöihin. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin arvioida aerosolin kehittymisen suuntaa, mikäli ympäristöt ovat jollain tapaa samankaltaisia. Aerosolin kehittymiseen hiukkasten muodostumisen jälkeen vaikuttavat muun muassa aika, laimennusilma, virtaukset ja tila, jossa aerosoli pääsee kehittymään. Tuulitunneliympäristössä suurin vaikutus hiukkaskokoon on tuulitunnelivirtauksella. Paperin pinnoitusprosessin emissioissa taas hiukkaskokoon vaikuttavia asioida on useampia, eikä hiukkaskoko juuri muutu esimerkiksi prekursorin konsentraation mukaan, vaikka tuulitunnelissa myös sillä oli suuri merkitys.

Tuulitunnelimittauksissa hiukkasten koagulaatio oli sitä voimakkaampaa mitä pienempi tuulitunnelivirtaus ja pidempi viipymäaika olivat. Mittauskammiossa mitattavan aerosolin hiukkaskokoa ei kuitenkaan voitu ennustaa koagulaation teorian avulla, sillä teoriassa ei oteta huomioon jatkuvaa hiukkastuottoa tai hiukkasten poistumista tarkasteltavasta tilasta, eikä hiukkasten mahdollista monimutkaista muotoa. Havaittu koagulaatio oli huomattavasti teorian ennustamaa koagulaatiota voimakkaampaa, varsinkin pienillä tuulitunnelivirtauksilla, jolloin laimennusilmaa oli vähemmän suhteessa tuotettuun aerosoliin ja hiukkaspitoisuus lähtötilanteessa oli suurempi.

Jos tässä työssä käsiteltyjä mittauksia haluttaisiin verrata toisiinsa myös lukumääräpitoisuuksien osalta, täytyisi laiteyksikkökohtaisten eroavaisuuksien vuoksi tehdä lisää mittauksia. Tuulitunnelimittauksia tulisi tehdä uudestaan, ja käyttää mittalaitteena samaa SMPS:ää, samoilla asetuksilla, kuin paperin pinnoituksen emissiomittauksissa sekä primääriaerosolimittauksissa on käytetty.

Tuulitunnelimittausten yhteydessä tarkasteltiin SMPS:llä mitattujen hiukkaskokoon sekä lukumääräpitoisuuden lisäksi myös ECT-sensorin ja SMPS-datasta lasketun aktiivisen kokonaispinta-alan korrelaatiota. Tämä tarkastelu osoitti ECT-sensorin vasteen olevan lineaarinen suhteessa aktiiviseen kokonaispinta-alaan kyseisten mittapisteiden osalta.

Tämän työn perusteella voidaan todeta, että työn yhteydessä rakennettu kannettava liekkigeneraattori soveltuu testiaerosolin tuottamiseen erilaisissa sovelluskohteissa. Liekkigeneraattori on monipuolinen väline, jolla voidaan tuottaa monenlaisia hiukkasia monenlaisissa ympäristöissä, erilaisiin tarkoituksiin. Kannettavan liekkigeneraattorin käyttö on suhteellisen yksinkertaista, ja hiukkastuotto on nopeaa sekä joustavaa, sillä lähtöainetta voidaan vaihtaa milloin tahansa, ja hiukkastuotto voidaan aloittaa ja lopettaa millä hetkellä hyvänsä, kun laitteisto on käyttövalmiina käyttökohteessa. Laitteisto on lisäksi helppo koota. Tällainen joustavuus mahdollistaa myös systeemin suhteellisen nopean testauksen ennen varsinaisia mittauksia, mikäli halutaan hakea oikeanlaista aerosolia johonkin tiettyyn tarkoitukseen. Lisäksi hiukkastuotto tällä menetelmällä on jat-

kuvaa, lukuun ottamatta lähtöaineruiskun vaihtamista uuteen aika ajoin, riippuen prekursorin syöttönopeudesta.

Kannettavasta liekkigeneraattorista on jo rakenteilla uusi versio, jossa massavirtasäätimet on kiinnitetty kahden kaasupullon pullokärryyn. Näin kaasupullot sekä massavirtasäätimet kulkevat kätevästi mukana laboratoriotilan ulkopuolelle, kun hiukkasia tuotetaan muissa ympäristöissä, ja liekkigeneraattorista kaikkine komponentteineen tulee vielä nykyistäkin helpommin liikuteltava kokonaisuus.

## LÄHTEET

Arabi-Katbi, O.I., Wegner, K., Pratsinis, S.E. 2002. Aerosol synthesis of titania nanoparticles: Effect of flame orientation and configuration. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 27, 6, pp. 37-46.

Aromaa, M. 2006. Nanokokoisten titaanidioksidihiukkasten tuottaminen nesteliekki-ruiskutuksella. Diplomityö. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto, Teknisen luonnontieteellinen osasto. 89 s.

Aromaa, M., Keskinen, H., Mäkelä, J.M. 2007. The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles. *Biomolecular Engineering* 24, 5, pp. 543-548.

Asbach, C., Kaminski, H., Fissan, H., Monz, C., Dahmann, D., Mülhopt, S., Paur, H.R., Kiesling H.J., Herrmann, F., Voetz, M., Kuhlbusch, T.A.J. 2009. Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *Journal of Nanoparticle Research* 11, 7, pp. 1593-1609.

Baltensperger, U., Weingartner, E., Burtcher H., Keskinen, J. 2001. Dynamic Mass and Surface Area Measurements. In: Baron, P.A., Willeke, K. *Aerosol Measurements – Principles, Techniques, and Applications*. 2<sup>nd</sup> edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. pp. 387-418

Coyle, S., Wu, Y., Lau K.-T., De Rossi, D., Wallace, G., Diamond, D. 2007. Smart nanotextiles: A review of materials and applications. *MRS Bulletin* 32, 5, pp. 434-442.

Dahmann, D. 1997. A novel test stand for the generation of diesel particulate matter. *The Annals of Occupational Hygiene* 41, Supplement 1, pp. 43-48.

Dahmann, D., Riediger, G., Schlatter, J., Wiedensohler, A., Carli, S., Graff, A., Grosser, M., Hojgr, M., Horn, H.-G., Matter, U., Monz, C., Mosimann, T., Stein, H., Wehner, B., Wieser, U. 2001. Intercomparison of mobility particle sizers (MPS). *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 61, 10, pp. 423-428.

Davis, J.R. 2004. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International. 338 s.

Dekati Ltd Technical Note, ELPI Charging Efficiencies. Dekati Ltd. 4.12.2003, päivitetty 30.7.2007 [Viitattu 13.12.2011]. Saatavissa: <http://www.dekati.com/cms/files/File/PDF/ELPIChargingefficiencies2007.pdf>.

De la Mora, J.F., de Juan, L., Eichler, T., Rosell, J. 1998. Differential mobility analysis of molecular ions and nanometer particles. *Trac-trends in analytical chemistry* 17, 6, pp. 328-339.

DiSCmini – handheld particle counter Brochure [WWW]. Matter Aerosol AG. [viitattu 10.5.2012]. Saatavissa: [http://www.matter-aerosol.ch/images/brochures/matter\\_discmini\\_brochure.pdf](http://www.matter-aerosol.ch/images/brochures/matter_discmini_brochure.pdf).

DOC-ALIMAN16C Rev.13. 2009. Operating Manual, 16 Series Mass and Columetric Precision Gas Flow Controller. Alicat Scientific. 50 s.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X.P., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. 1993. An association between air-pollution and mortality in 6 United-States cities. *New England Journal of Medicine* 329, 24, pp. 1753-1759.

Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P., Burtcher, H. 2011. Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature diffusion Size Classifier. *Aerosol Science and Technology* 45, 1, pp. 1-10.

Haapanen, J. 2010. Keraamilaatan värjäys nesteliekkiruiskutuksella. Diplomityö. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto 71 s.

Hebisch, R., Dabill, D., Dahmann, D., Diebold, F., Geiregat, N., Grosjean, R., Mattenklott, M., Perret, V., Guillemin, M. 2003. Sampling and analysis of carbon in diesel exhaust particulates – an international comparison. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 76, 2, pp. 137-142.

Heitbrink, W.A., Evans, D.E., Ku, B.K., Maynard, A.D., Slavin, T.J., Peters, T.M. 2009. Relationships Among Particle Number, Surface Area, and Respirable Mass Concentrations in Automotive Engine Manufacturing. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 6, 1, pp. 19-31.

Hinds, W.C. 1982. *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. New York, John Wiley & Sons. 424 s.

Hinds, W.C. 2001. Physical and Chemical Changes in the Particulate Phase. In: Baron, P.A., Willeke, K. *Aerosol Measurements – Principles, Techniques, and Applications*. 2<sup>nd</sup> edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. pp. 83-97

Hämeri, K., Mäkelä, J. 2005. *Aerosolien mittaustekniikka*. 137 s.

ISO/TR 27628. 2007. Workplace atmospheres - Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols - Inhalation exposure characterization and assessment. International Organization for Standardization. 44 s.

Kaluza, S., Kleine-Balderhaar, J., Orthen, B., Honnert, B., Jankowska, E., Pietrowski, P., Gracia Rosell, M., Tanarro, C., Tejedor, J., Zugasti, A. 2009 Workplace exposure to nanoparticles. European Agency for Safety and Health at Work. 89 s.

Karvinen Reijo. Virtausoppi. 2010. Tampereen teknillinen yliopisto. Luentomoniste. 111 s.

Keskinen, H., Mäkelä, J.M., Aromaa, M., Keskinen, J., Areva, S., Teixeira, C.V., Rosenholm, J.B., Pore, V., Ritala, M., Leskelä, M., Raulio, M., Salkinoja-Salonen, M.S., Levänen, E., Mäntylä, T. 2006. Titania and titania-silver nanoparticle deposits made by Liquid Flame Spray and their functionality as photocatalyst for organic- and biofilm removal. *Catalyst Letters* 111, 3-4, pp. 127-132.

Keskinen, J., Pietarinen, K., Lehtimäki, M. 1992. Electrical Low Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science* 23, 4, pp. 353-360.

Kittelson, D.B. 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science* 29, 5-6, pp. 575-588.

Kodas, T.T., Hampden-Smith, M.J. 1999. *Aerosol Processing of Materials*. New York, Wiley-VCH. 680 s.

Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.-R., Pui D.Y.H. 2000. Performance Evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science* 31, 2, pp. 249-261.

Marjamäki, M., Ntziachristos, L., Virtanen, A., Ristimäki, J., Keskinen, J., Moisio, M., Palonen, M., Lappi, M. 2002. Electrical Filter Stage for the ELPI. SAE technical paper series 2002-01-0055.

Marra, J., Voetz, M., Kiesling, H.-J. 2010. Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 12, 1, SI, pp. 21-37.

McMurry, P.H. 2000. The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Science and Technology* 33, 4, pp. 297-322.

Mäkelä, J.M., Aromaa, M., Rostedt, A., Krinke, T.J., Janka, K., Marjamäki, M., Keskinen, J. 2009. Liquid flame spray for generating metal and metal oxide nanoparticle test aerosol. *Human & Experimental Toxicology* 28, 6-7, pp. 421-431.

NANODEVICE [WWW]. The Fraunhofer Institute for Manufacturing Engineering and Automation IPA. [Viitattu 7.7.2011]. Saatavissa: <http://www.nano-device.eu>.

Oberdörster, G. 2001. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 74, 1, pp. 1-8.

Palas particle technology [WWW]. Palas. [Viitattu 17.8.2011] Saatavissa: <http://www.palas.de/en/>.

Pitkänen, V. 1995. Nestemäiset raaka-aineet lasin liekkiruiskutusvärjäyksessä. Diplomityö. Tampere. Tampereen teknillinen korkeakoulu, Sähkötekniikan osasto. 77 s.

PN 2980333 Rev. A. 2006. Model 3550 Nanoparticle Surface Area Monitor. [WWW] [viitattu 1.7.2010]. Saatavissa: [http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product\\_Information/Literature/Spec\\_Sheets/3550-PN2980333RevA.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Spec_Sheets/3550-PN2980333RevA.pdf)

P/N 1930076, Rev C. 2008. NSAM Operation and Service Manual. TSI Incorporated.

Rostedt, A., Marjamäki, M., Yli-Ojanperä, J., Keskinen, J., Janka, K., Niemelä, V., Ukonen, A. 2009. Non-Collecting Electrical Sensor for Particle Concentration Measurement. *Aerosol and Air Quality Research* 9, 4, pp. 470-477.

Sager, T. M., Castranova, V. 2009. Surface area of particle administered versus mass in determining the pulmonary toxicity of ultrafine and fine carbon black: comparison to ultrafine titanium dioxide. *Particle and Fibre Toxicology* 6, 15.

Sanvicens, N., Marco, M.P. 2008. Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine. *Trends in Biotechnology*, 26, 8, pp.425-433.

Schwyn, S., Garwin, E., Schmidt-Ott, A. 1988. Aerosol generation by spark discharge. *Journal of Aerosol Science* 19, 5, pp. 639-642.

Seipenbush, M., Binder, A., Kasper, G. 2008. Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure. *Annals of Occupational Hygiene* 52, 8, pp. 707-716.

Strobel, R., Pratsinis, S.E. 2009. Flame Synthesis of Supported Platinum Group Metals for Catalysis and Sensors, Novel Flame Processes Allow Synthesis of Supported PGMs in a Single Step. *Platinum Metals Review* 53, 1, pp. 11-20.

Teisala, H., Tuominen, M., Aromaa, M., Mäkelä, J.M., Stepien, M., Saarinen, J.J., Toivakka, M., Kuusipalo, J. 2010. Development of superhydrophobic coating on paper-board surface using the Liquid Flame Spray. *Surface and Coatings Technology* 205, 2, pp. 436-445.

Teja, A.S., Koh, P.-Y. 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55, 1-2, pp. 22-45.

Tikkanen, J., Gross, K.A., Berndt, C.C., Pitkänen, V., Keskinen, J., Raghu, S., Rajala, M., Karthikeyan, J. 1997. Characteristics of the liquid flame spray process. *Surface and Coatings Technology* 90, 3, pp. 210-216.

Tulityöt – suojeluohje 2011. 2011. Finanssialan keskusliitto. 11 s.

Wang, S.C., Flagan, R.C. 1990. Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 13, 2, pp. 230-240.

Warheit, D.B., Webb, T.R., Sayes, C.M., Colvin V.L., Reed, K.L. 2006. Pulmonary instillation studies with nanoscale TiO<sub>2</sub> rods and dots in rats: Toxicity is not dependent upon particle size and surface area. *Toxicological Sciences* 91, 1, pp. 227-236.

Wiesner, M., Bottero, J.-Y. 2007. *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*. Blacklick, McGraw-Hill Professional Publishing. 554 p.

Willeke, K., Baron, P. A. 1993. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. New York, Van Nostrand Reinhold. 876 p.